



TITLE:

機械制御破断接合法を用いた単分子接合の電子およびスピン輸送特性に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

堀口, 和孝

---

CITATION:

堀口, 和孝. 機械制御破断接合法を用いた単分子接合の電子およびスピン輸送特性に関する研究. 京都大学, 2011, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2011-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k16084>

RIGHT:

許諾条件により要旨・本文は2012-10-01に公開

機械制御破断接合法を用いた単分子接合の電子  
およびスピン輸送特性に関する研究

堀口 和孝





# 目次

<b>第 1 章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1 研究背景	1
1.1.1 半導体デバイスの微細化の限界と次世代デバイス	1
1.1.2 分子エレクトロニクス	3
1.1.3 スピントロニクス	6
1.2 研究目的	8
1.3 論文の構成	10
<b>第 2 章 原子・分子サイズ接点の電子伝導理論</b>	<b>15</b>
2.1 金属ナノ接点における電子伝導	15
2.2 単分子接合における電子伝導	19
2.2.1 トンネル機構	20
2.2.2 分子の金属化	21
2.2.3 単電子トンネリング	25
2.2.4 ホッピング機構	27
<b>第 3 章 原子・分子サイズ接点の作製手法</b>	<b>31</b>
3.1 MCBJ	31
3.2 STM を用いる方法	33
3.3 EBJ	35
3.4 その他の方法	36
<b>第 4 章 実験装置、および実験試料</b>	<b>41</b>
4.1 室温用 MCBJ 装置	41
4.2 低温・磁場用 MCBJ 装置	43
4.3 測定装置	47
4.4 MCBJ サンプル	49

<b>第5章 Au/BPY/Au 単分子接合の電子伝導特性</b>	<b>51</b>
5.1 研究背景 .....	51
5.1.1 Au/BDT/Au 単分子接合の $I$ - $V$ 特性 .....	51
5.1.2 4,4'-ビピリジン (BPY) について .....	54
5.1.3 Au/BPY/Au 単分子接合に関するこれまでの研究 .....	55
5.2 実験方法 .....	57
5.3 Au/BPY/Au 単分子接合のコンダクタンス測定 .....	58
5.4 Au/BPY/Au 単分子接合の $I$ - $V$ 特性 .....	61
5.5 接合の電子状態についての考察 .....	65
 <b>第6章 新規分子ワイヤーの電子伝導特性</b>	 <b>71</b>
6.1 ポルフィリンを用いた分子ワイヤーの電気伝導特性.....	71
6.1.1 ポルフィリンについて .....	71
6.1.2 BMTP-2H のコンダクタンス測定 .....	73
6.1.3 測定結果についての考察 .....	75
6.1.4 DAP-AM および TPP-AM のコンダクタンス測定 .....	76
6.1.5 測定結果についての考察 .....	78
6.2 カルコゲノアミドを用いた分子ワイヤーの電気伝導特性 .....	80
6.2.1 カルコゲノアミドについて .....	80
6.2.2 テレフタルジチオアミドのコンダクタンス測定 .....	83
6.2.3 測定結果についての考察 .....	84
 <b>第7章 単分子接合のスピン輸送特性</b>	 <b>87</b>
7.1 磁気抵抗効果 .....	87
7.1.1 異方性磁気抵抗効果 .....	87
7.1.2 巨大磁気抵抗効果 .....	87
7.1.3 トンネル磁気抵抗効果 .....	89
7.1.4 バリステリック磁気抵抗効果 .....	91
7.1.5 バリステリック異方性磁気抵抗効果 .....	93
7.2 有機スピントロニクス .....	96
7.2.1 カーボンナノチューブを用いたスピバルブ .....	96

7.2.2	分子薄膜を用いたスピバルブ .....	97
7.2.3	単一分子を用いたスピバルブ .....	98
7.3	Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピ輸送特性 .....	102
7.3.1	研究の背景 : Ni/BDT/Ni 単分子接合の特長 .....	102
7.3.2	Au および Ni 単原子接点のコンダクタンス測定 .....	104
7.3.3	Ni/BDT/Ni 単分子接合の形成 .....	106
7.3.4	Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性 .....	108
	(a) 温度 4 K における磁気抵抗の直接測定の試み .....	108
	(b) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性 I ; 4K, 磁場増加 ...	109
	(c) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性 II ; 77K, 磁場増加 ..	112
	(d) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性 III ; 77K, 磁場減少 ..	118
	(e) 磁気抵抗特性についての考察 .....	122
7.4	Ni/BDT/Ni 単分子接合の $I$ - $V$ 特性 .....	125
7.4.1	磁場 0 T における $I$ - $V$ 特性 .....	125
7.4.2	磁場 0.15 T における $I$ - $V$ 特性 .....	128
7.4.3	$I$ - $V$ 特性の定量的比較 .....	129
7.4.4	$I$ - $V$ 特性についての考察 .....	132
7.5	AMR によるコンダクタンス変化の可能性について .....	135
<b>第8章 結論</b>		<b>141</b>
<b>関連発表論文</b>		<b>145</b>
<b>謝辞</b>		<b>147</b>



# 第 1 章 緒言

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 半導体デバイスの微細化の限界と次世代デバイス

現代社会における高度情報技術の進歩を支えているのは、半導体大規模集積回路（VLSI ; Very Large Scale Integration）技術である。VLSI はありとあらゆる機器に組み込まれており、いまやほとんど全ての情報機器の性能は VLSI の性能によって決まっている。

VLSI を構成している金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ（MOSFET ; Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor）は 1960 年に発明されて以来急速に微細化が進められ、VLSI の集積密度は Moore の法則に従って増大してきた。Moore の法則とは Intel 社の創設者の一人である Gordon Moore が 1965 年に提唱したもので、集積回路上のトランジスタ数が 24 ヶ月ごとにおよそ倍になるというものである。図 1.1 に示すように実際に集積密度は指数関数的に増大しており、多少の修正はあるもののこの経験則は今日まで続いている。その結果、無機半導体デバイスは急速な動作の高速化、低消費電力化、高集積化が実現されている。

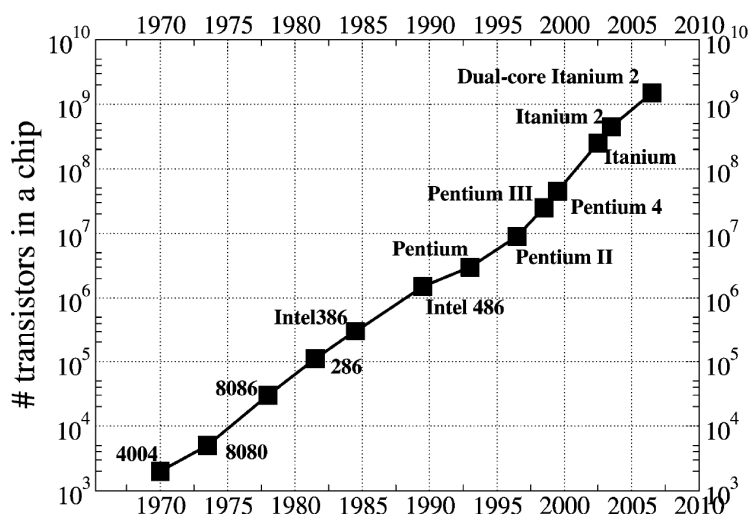


図 1.1 VLSI の集積密度の推移[1]

2010 年現在では既に VLSI の集積密度が 10 億個/per chip を超し、素子サイズは 30nm 程度にまで微細化されている。しかしこのまま微細化が進み素子サイズが 10nm 程度になると、様々な問題によって従来の半導体素子が動作しなくなることが懸念されている。例えば MOSFET のゲートとチャネルの間のゲート絶縁膜があまりにも薄くなってしまうと、波動関数のしみだしによるトンネル電流がゲートリーク電流として無視できない大きさになり、デバイスの消費電力が増大する。またゲート長が 20nm 以下になるとゲート直下の不純物(ドーパント)原子の分布がもはや一様とは見なせなくなり、ドーパント原子の位置によって MOSFET の特性にばらつきが生じると予想されている[2]。また回路パターンを半導体基板上に転写するリソグラフィ技術ではパターン転写の分解能が光の波長で決まるが、用いる光の波長を短くすることが技術的に困難であることも大きな問題となっている。

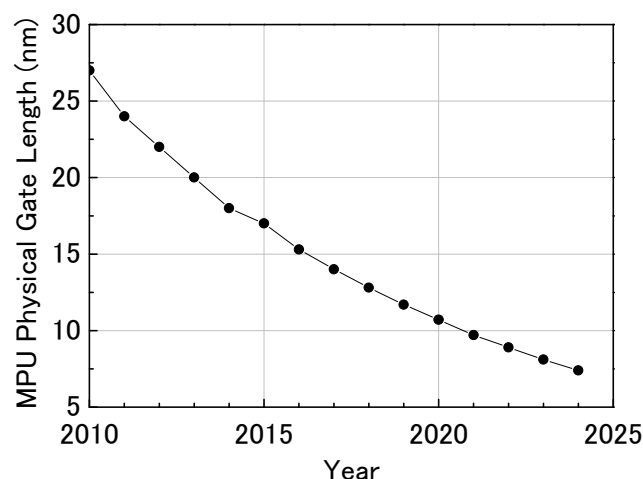


図 1.2 ITRS のゲート長の将来予想

図 1.2 に示す 2009 年度版の国際半導体技術ロードマップ(ITRS ; International Technology Roadmap for Semiconductors)によると、今後 5 年以内に MOSFET のゲート長が 20nm を下回ることが予想されており、上記のような半導体デバイスの物理的・技術的限界が間近に迫っていることが分かる。そのため従来の半導体素子に代わるより高性能な新規デバイスの創出が急務となっている。そこで現在エレクトロニクスの更なる発展を目指す様々なアプローチが提案されているが、それらは主に以下の 3 種類のタイプに分類される。

第一のアプローチは More Moore と呼ばれるものであり、これは従来の MOSFET の動作原理は基本的に変えずに材料や技術の改良によってデバイスの性能を向上させることを目指すアプローチである。

第二のアプローチは More Than Moore と呼ばれるものである。これは従来の

MOSFET に新たな機能を付加する試みであり、微細化やデバイス性能向上を追及する More Moore とは根本的に異なるアプローチである。具体的には従来の MOSFET に微小なセンサや機械要素部品 (MEMS)、アクチュエーター、RF 回路などを組み合わせることが検討されている。これらデバイスの中には既に本格的な実用化に向けた研究開発が進んでいるものも多い。

また第三のアプローチは従来のデバイスとは異なる新原理に基づいて動作するデバイスを創出するというものであり、これは Beyond CMOS と呼ばれている。このアプローチでは全く新しい材料やナノ領域での物理現象を積極的に利用することを目指しており、単電子トランジスタ、原子スイッチ、強相関電子材料を用いた素子、スピンを用いたデバイスなどが含まれる。但しこれらの技術は現時点では基礎研究の段階にあるものが多い。

### 1.1.2 分子エレクトロニクス

本研究は新規デバイス技術として提案されているものの一つである単分子デバイスの実現へ向けた取り組みである。単分子デバイスとは従来の半導体素子と同様の機能を単一の有機分子に持たせるというアイディアであり、単分子デバイスを研究対象とする「分子エレクトロニクス」と呼ばれる研究分野は近年急速に発展しつつある。なお分子エレクトロニクスには有機電界発光 (EL) 素子や有機 FET のような厚さ数 nm 以上の分子薄膜を利用するデバイスに関する研究も含まれる場合があるが、本論文では単一の分子を用いたデバイスに関する研究のみを指すものとして分子エレクトロニクスという言葉を用いることにする。

単分子デバイスには従来のデバイスにはない様々な特長があると考えられる。まず性能面の特長としては、素子サイズの大幅な微細化が可能な点が挙げられる。従来の半導体を用いたデバイスの微細化の限界は 10nm 程度であると考えられるが、数 nm 以下のサイズの単一分子をデバイスとして用いれば大幅なデバイスの集積化と共に高速化、低消費電力化が可能になると期待される。また、化学修飾により 1 つの分子素子に複数の機能を集積させることも可能である。

またサイズによらない素子の再現性の高さも特長として挙げられる。有機分子では構造設計どおりのものを合成できるため、電子状態を一義的に決めることが可能である。

さらに分子をデバイスとして利用することで環境負荷が低減される可能性が大きい。従来のデバイスはさまざまな特性を発現するために種々の希少元素を使う必要がある。一方有機分子を用いれば、炭素、水素、酸素、窒素など、地球上に大量に存在する元素でデバイスを構成することができるため、資源的な問題が少ないと考えられる。



デバイスの製造においては消費エネルギーが低減されることが予想される。現在の半導体デバイスの作製にはマクロな材料を加工することで微小構造を形成する「トップダウン」手法が用いられてきたが、トップダウン手法に必要な微細加工装置は大量の電力を消費する。一方単一分子をデバイスとして利用する場合は、個々の原子や分子を組み立てていくことでデバイスを形成する「ボトムアップ」手法が用いられることが予想される。ボトムアップ手法の中で大きな注目を集めている自己組織化プロセスでは均一なナノ構造が自発的に作り出される。そのためデバイス作製プロセスにボトムアップ手法が加わることで相当な省エネルギー化が図られる可能性がある。

単分子デバイスの概念は 1974 年に Aviram と Ratner によって提案された[3]。これは図 1.3 に示すようにドナーおよびアクセプターの働きをする構造を結合した単一の分子を二つの電極で挟むことにより形成されるデバイスがダイオードのような整流性を示すはずであるというアイディアであったが、発表された当時は単一分子にアクセスする実験手法が無かったために理論研究のみにとどまっていた。しかし近年、ナノテクノロジー技術の進歩により分子を架橋するための微小なギャップを有する電極の作製が可能になったこと、また 1997 年に M. A. Reed らによって初めて実験的に単一分子の微小電極間への架橋が試みられたことなどがきっかけとなり[4]、およそ 2000 年以降から単分子デバイスに関する研究が世界中で盛んに行われるようになった。

具体的にはまず少数、または単一分子を金属電極間に挟み込んだ金属/分子/金属接合の様々な作製方法が提案されるようになった。またそれらの手法を用いて種々の分子の電気伝導度の測定が行われ、同時に理論面での研究も活発に進められた。さらに最近では伝導度測定だけでなくダイオード[5]、単電子トランジスタ[6]、電場や光に応答するスイッチ素子[7, 8]などの実証も単分子レベルで行われるようになってきている。

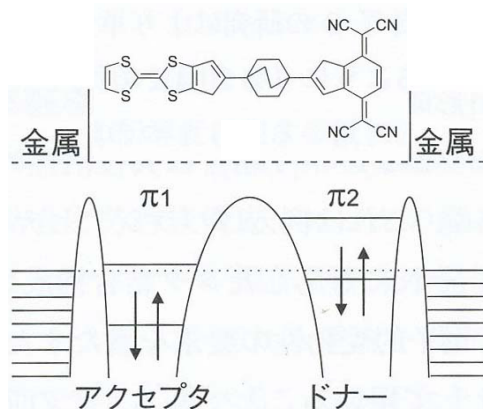


図 1.3 Aviram と Ratner によって提案された単分子ダイオード

分子エレクトロニクスには上記のような発展が見られる一方で、様々な課題も明らかになってきている。そのいくつかの例を以下に述べる。

第一の課題としては基礎物性の解明が挙げられる。図 1.4 に分子エレクトロニクス分野において最も古くから研究が行われている系である Au/1,4-ベンゼンジチオール (BDT)/Au 単分子接合の模式図を示す。このような単純な構造の系でさえもその伝導度の測定結果には実験手法によって数桁のばらつきがある。そのような実験結果の相違は、図 1.5 に示すような分子-電極結合形状の違いや、電極の原子レベルでの形状の違いが伝導度に大きく影響することが原因であると推測されているものの、実験的な解明はまだあまり進んでいないのが現状である。この問題のほかにも、分子接合においてどこで電圧降下が起こっているのかといった問題や、電極のフェルミレベルに対して分子の HOMO および LUMO レベルがどれくらい離れているのかといった基礎的な問題がまだ明らかにされていない系が多い [9]。また単分子接合がどれくらいの高電圧に耐えることができるかといった応用上重要な問題について取り組んだ研究もごくわずかにとどまっている [10]。

第二の課題としては新規単分子接合の探索が挙げられる。単一分子をデバイスとして応用するには高い伝導度や機械的・化学的安定性など様々な特性が要求される。一方これまでの実験に用いられてきた電極、分子、そして分子と電極をつなぐアンカー部位の組み合わせはデバイス応用の観点から最良のものであるとは限らないことが指摘されている。そのため最近ではより良い特性が得られるような新しい架橋系の探索が複数のグループにより始められている [11-13]。

第三の課題としては原子レベルで構造が制御された単分子接合の作製技術の開発が挙げられる。第 3 章で詳しく述べるように、現在単分子接合の電子伝導特性を理解するための有用な方法としてよく知られている STM-BJ 法や MCBJ 法では、単分子接合の形成は電極間への偶発的な分子の架橋に頼っている。そのため既に述べたように接合を形成するたびにその形状は異なるものになりうる。一方原子レベルで構造が規定された電極に孤立した望みの単一分子を橋渡しできるような技術は、第一の課題として挙げた単分子接合の基礎特性の理解を深める上で大いに役立つだけでなく、実際に単分子デバイスを構築する上で必要不可欠なものである。しかしながらそのような技術の開発を試みた例 [14] は未だ非常に少ない。このように分子エレクトロニクスの分野には重要な課題が未だ数多く残されている。

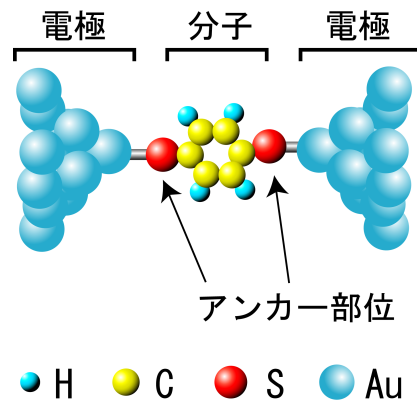


図 1.4 Au/BDT/Au 単分子接合の模式図

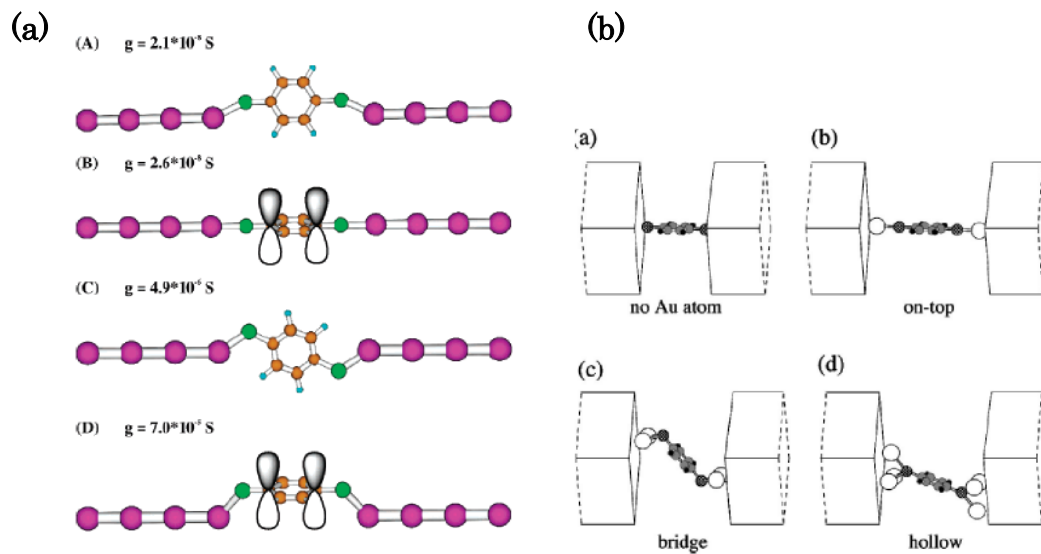


図 1.5 様々な分子-電極結合形状 (a)Au-S 結合角の多様性[15] (b)電極への分子の吸着サイトの多様性[16]

### 1.1.3 スピントロニクス

近年大きな注目を集めている新規デバイス技術のもう一つの例として、スピントロニクスデバイスが挙げられる。これは上述の新規デバイスの分類の中では **Beyond CMOS** に分類されるものである。電子には電荷のほかにスピンと呼ばれる性質も有しているが、バルク材料中では電子が伝導する間にスピンは反転してしまうため、上向きスピン電子と下向きスピン電子を区別して制御することができない。そのため従来のデバイスでは

電荷のみがその動作を担うものとして利用されてきた。しかし近年のナノテクノロジーの発達により物質の磁性やスピンの高度な制御が可能になり、電荷とスピンの両方を利用した新しいデバイスの創生を目指す「スピントロニクス」あるいは「スピンエレクトロニクス」と呼ばれる分野が誕生した。

スピントロニクス分野のさきがけとなった巨大磁気抵抗（GMR；Giant Magnetoresistance）の発見は1988年であったが[17, 18]、その後10年も経たないうちにGMRのハードディスクの読み取りヘッドとしての実用化がなされた。その結果ハードディスクの記録密度は大幅に向上し、現在に至るまでMOSFETの集積密度と同様に指数関数的な増大を続けている。また一方で1995年には室温で大きな変化率を示すトンネル磁気抵抗（TMR；Tunnel Magnetoresistance）の発見がなされた[19, 20]。GMR素子の場合と同様にTMR素子の特性の向上を目指す研究開発は盛んに行われており、実験室レベルでは1000%を超えるTMR素子も実現している[21]。TMR素子は微小なトンネル電流で動作するため発熱量が少ないという利点を持つため、現在ハードディスクの読み取りヘッドはGMRヘッドからTMRヘッドへ移行しつつある。さらに次世代のデバイスとして、高速、不揮発、低消費電力という優れた特徴を有する磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）やスピンFETなどの実用化に向けた研究開発も活発に進められている。

上記のデバイスはいずれも無機材料のみからなるものであるが、近年スピントロニクスの分野において有機材料を利用することに大きな注目が集まっている。物質にスピンを注入した場合、注入されたスピン位相は欠陥や不純物による散乱という要因以外に、物質そのものの「スピン軌道相互作用」によって失われる。このスピン軌道相互作用は物質が軽元素になるほど小さくなるので、水素・炭素といった軽元素がそのほとんどの構成要素である有機材料では電子スピンの位相が散逸されにくい。それゆえ有機分子はスピントロニクスにおいて有望な材料として期待が高まっている。

TMR、GMR等の強磁性層/非磁性層/強磁性層のサンドイッチ構造（スピンバルブと総称される）に有機分子を利用する試みは、Tsukagoshiらの一本のカーボンナノチューブ（CNT）を非磁性層に用いたGMR素子の実証[22]をきっかけに様々な分子、強磁性電極の組み合わせについて行われている。この非磁性層を単一分子にすると究極に微細なスピンバルブ構造が形成されることになる。そのような系ではCNTや有機薄膜を用いたスピンバルブとは異なる機構による磁気抵抗が観測されること、また分子の設計によってスピン輸送特性の制御を自由に行える可能性があることが理論計算によって予想されている。しかしながら単一分子を用いたスピンバルブを実験的に作製し、その特性を明らかにした例は殆ど見られない。

## 1.2 研究目的

以上のような背景から本研究では機械制御破断接合（MCBJ；Mechanically Controllable Break-Junction）法を用いて分子エレクトロニクスの実現に向けた課題を解決することを目的とした。MCBJ 法は単一分子の架橋に必要な微小電極のギャップ間隔をサブ nm の分解能で制御することができ、かつ接合の機械的安定性が高いという特長を有する。そのため広範囲の長さの分子を電極間に架橋することができるほか、接合を保持した状態での電気伝導特性の測定が可能である。この MCBJ 法を用いた単分子接合の電子、およびスピン輸送特性の解明の取り組みは以下のようにまとめられる。

### Au/BPY/Au 単分子接合の $I$ - $V$ 特性の解明

電子デバイスにおいて電流-電圧（ $I$ - $V$ ）特性は最も基礎的な特性であり、単分子接合をデバイスに応用するためには各々の接合の  $I$ - $V$ 特性を解明することが必須である。また第 2 章および第 3 章で詳しく述べるように、単分子接合の  $I$ - $V$ 特性からは電極のフェルミレベルと分子のエネルギー準位との位置関係や分子のエネルギー準位の広がりなどの接合の電子状態に関する様々な情報が得られる可能性がある。しかし従来の単分子接合に関する研究の多くは低バイアス域の電気伝導度に着目したものであり、実験的に  $I$ - $V$ 特性が明らかになっている単分子接合は極めて少ない。そこで本研究では単分子素子として有望な Au/4,4'-ビピリジン (BPY)/Au 接合の  $I$ - $V$ 特性の測定を行い、得られた結果から接合の電子透過スペクトルを明らかにすることを目的とした。

### 高伝導度を示す新規分子ワイヤーの探索

第 6 章で詳しく述べるようにポルフィリンおよびカルコゲノアミドと呼ばれる有機化合物は分子エレクトロニクスにおいて非常に有用な構成要素となりうる特徴を有している。しかしながらこれらの分子構造を含む分子ワイヤーは合成例さえも少なく、分子ワイヤーとしての必須の特性である「高い電気伝導度」を有するかどうかは不明である。そこで本研究では首都大学東京・無機化学研究室の杉浦教授に合成して頂いたポルフィリンおよびカルコゲノアミドを有する単一分子の電気伝導度の測定を行うことにより、これらの分子ワイヤーが良好な伝導特性を示すかどうかを明らかにすることを目的とした。

## 単分子接合のスピン輸送特性の解明

1.1.3 で述べたように電子の電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクスデバイスは、次世代のデバイスの有力な候補となっている。一方単分子エレクトロニクスの分野においては、従来の研究の殆どが電子の電荷のみを利用したデバイスを目指としたものであり、電子スピンを利用した単分子デバイスに関する研究は理論研究のみにとどまっていた。そこで本研究では Ni 電極間に単一 BDT 分子を架橋することで非磁性層が単一分子から成るスピバルブ構造を実現し、その接合がどのようなスピン輸送特性を示すかについて世界に先駆けて実験的に明らかにすることを目的とした。

## 1.3 論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

### 第 1 章 緒言

本研究の背景、目的、および構成について述べる。

### 第 2 章 原子・分子サイズ接点の電子伝導理論

少数の原子や分子から成るナノメートルオーダーの構造に特有の電子伝導の理論について述べる。

### 第 3 章 原子・分子サイズ接点の作製手法

本研究で用いる MCBJ 法を含む、これまでに提案されてきた原子・分子サイズ接点を形成するための手法、およびそれらの特徴について述べる。

### 第 4 章 実験装置、および実験試料

本研究で用いた室温用 MCBJ 装置および極低温・磁場中で動作する MCBJ 装置の構成について述べる。また各々の装置で用いる MCBJ サンプルの詳細についても述べる。

### 第 5 章 Au/BPY/Au 単分子接合の電子伝導特性

Au/BPY/Au 単分子接合の低バイアスにおけるコンダクタンスおよび  $I$ - $V$  特性の測定結果を述べる。まず研究背景として以前我々が行った Au/BDT/Au 単分子接合の  $I$ - $V$  特性の測定結果の概略、および本研究の対象である Au/BPY/Au 単分子接合に関するこれまでの理論および実験の研究の概略を述べる。次に Au/BPY/Au 単分子接合のコンダクタンス測定の結果、および単分子接合を保持した状態での  $I$ - $V$  特性の測定結果を述べる。最後に得られた  $I$ - $V$  特性から推測される接合の電子状態について議論を行う。

### 第 6 章 新規分子ワイヤーの電子伝導特性

種々の新規分子ワイヤーを Au 電極に架橋し、各々の接合のコンダクタンスを室温にて測定した結果を述べる。この章ではポルフィリンを用いた分子ワイヤーに関する研究結果とカルコゲノアミドを用いた分子ワイヤーに関する研究結果を 2 節に分けて述べる。各々の節ではまずポルフィリンおよびカルコゲノアミドの特徴、およびそれらの分子エレクトロニクスにおける応用の可能性を述べる。次にそれらを用いた分子ワイヤーのコンダクタンス測定結果を示し、

これまでに報告されている他の分子ワイヤーのコンダクタンスとの比較や、今後の新規分子ワイヤーの合成および評価に関する課題について述べる。

## 第 7 章 単分子接合のスピン輸送特性

極低温・磁場中にて単分子接合の磁気抵抗特性を測定した結果について述べる。まず本研究の議論の中心となる磁気抵抗とよばれる現象について解説する。次に本研究の背景として、有機スピントロニクス分野におけるスピンバルブ構造に関する研究の概略を述べる。その後 Ni/BDT/Ni 単分子接合のゼロ磁場でのコンダクタンスの測定結果および外部磁場を印加した場合の磁気抵抗特性の測定結果について述べる。また接合の  $I$ - $V$  特性、およびその外部磁場による変化についても述べ、接合のスピン輸送特性について議論を行う。

## 第 8 章 結論

本論文全体の総括を行う。



## 参考文献

- [1] J. Ferrer and V. M. Garcia-Suarez, *J. Mater. Chem.* **19**, 1696 (2009).
- [2] T. Shinada, S. Okamoto, T. Kobayashi, and I. Ohdomari, *Nature* **437**, 1128 (2005).
- [3] A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [4] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [5] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hanisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, and M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 8815 (2005).
- [6] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J. L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, and T. Bjornholm, *Nature* **425**, 698 (2003).
- [7] J. He, F. Chen, P. Liddell, J. Andreasson, S. D. Straight, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, J. Li, O. F. Sankey, and S. M. Lindsay, *Nanotechnology* **16**, 695 (2005).
- [8] E. Lortscher, J. W. Ciszek, J. Tour, and H. Riel, *Small* **2**, 973 (2006).
- [9] E. H. Huisman, C. M. Guedon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen, *Nano Lett.* **9**, 3909 (2009).
- [10] Y. Teramae, K. Horiguchi, S. Hashimoto, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083121 (2008).
- [11] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053110 (2007).
- [12] C. A. Martin, D. Ding, J. K. Sorensen, T. Bjornholm, J. M. van Ruitenbeek, and H. S. J. van der Zant, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13198 (2008).
- [13] R. Parameswaran, J. R. Widawsky, H. Vazquez, Y. S. Park, B. M. Boardman, C. Nuckolls, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, and L. Venkataraman, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2114 (2010).

- [14] J. M. Mativetsky, S. A. Burke, S. Fostner, and P. Grutter, *Small* **3**, 818 (2007).
- [15] H. Basch, R. Cohen, and M. A. Ratner, *Nano Lett.* **5**, 1668 (2005).
- [16] J. Nara, W. T. Geng, H. Kino, N. Kobayashi, and T. Ohno, *J. Chem. Phys.* **121**, 6485 (2004).
- [17] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [18] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [19] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [20] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [21] L. X. Jiang, H. Naganuma, M. Oogane, and Y. Ando, *Applied Physics Express* **2**, 083002 (2009).
- [22] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, and H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999).
- [23] K. Horiguchi, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Nanotechnology* **20**, 025204 (2009).



## 第2章 原子・分子サイズ接点の電子伝導理論

### 2.1 金属ナノ接点における電子伝導

電子が二つの電極間の細い接触部分を通過するときの抵抗を考える。電子は接点を形成している物質の格子振動、不純物、あるいは欠陥などにより散乱され、その結果抵抗が生じる。この場合接点の電気伝導度は以下に示すオームの法則に従う。

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad (2.1)$$

$S, L$  はそれぞれ接点の断面積および長さであり、 $\sigma$  は導電率である。ところが接点が微小になり、電子の平均自由行程が接点の大きさより長くなると、電子は散乱されることなく接点を通過することになる(図 2.1)。このときの電子伝導はバリスティック伝導と呼ばれている。バリスティック伝導のコンダクタンス  $G$  は、Sharvin [1] によって計算されており、接点部の半径を  $d_c$ 、抵抗率を  $\rho$ 、素電荷を  $e$ 、プランク定数を  $h$ 、接点を通り抜ける電子の平均自由行程を  $l$ 、そのフェルミ波数を  $k_F$  とすると

$$G = \frac{3\pi a^2}{4\rho l} = \frac{2e^2}{h} \times \frac{k_F^2 d_c^2}{4} \quad (2.2)$$

となり、コンダクタンスは接点部の断面積に比例し、 $\sigma$  や  $L$  とは無関係に決まる。

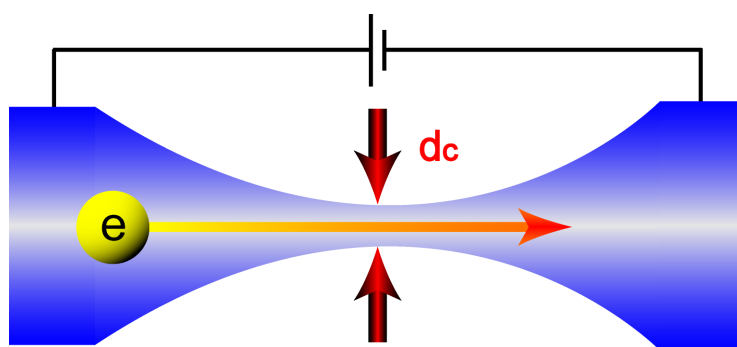


図 2.1 金属微小接点における電子伝導の模式図

この接点のサイズが伝導電子のフェルミ波長程度にまで小さくなると、いわゆる量子サイズ効果により伝導電子は進行方向に対して垂直な方向への運動が制限され、そのエネルギーは離散的な準位に量子化される。このように接点内に存在して電子伝導に寄与する離散的な準位はチャンネルと呼ばれ、量子力学的効果の影響により伝導に寄与するチャンネル数が制限されるような接点を量子点接触 (QPC; Quantum Point Contact) という。この QPC におけるコンダクタンスの値は Landauer [2] によって計算されており、

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} \tau_{ij} \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $\tau_{ij}$  はチャンネル  $i$  から  $j$  への電子の透過確率である。もし異なるチャンネル間の遷移が起きないとすると (接点の断面の形状が急激に変化せず、チャンネルの電子状態が接点に沿って保持されるような断熱遷移の場合に相当)、 $\tau_{ij} = 0$  for  $i \neq j$  であり、式(2.3)は以下のように簡略化される。

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i \tau_i \quad G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (2.4)$$

ここで、 $\tau_i$  は  $i$  番目のチャンネルの透過確率である。さらにチャンネル内での散乱がない場合 ( $\tau_i = 1$ ) の場合はさらに簡略化されて、コンダクタンスの値は  $2e^2/h$  (以下  $G_0$  という普遍常数にチャンネル数を乗じたものとなる。つまり理想的なバリスティック伝導が行われた場合には、コンダクタンスが正確に  $G_0$  単位で量子化されることになる。しかし現実には、接点部の形状や変形過程によってチャンネル間の遷移やチャンネル内での散乱が大きいため、このような理想的な QPC の実現は難しい。

実際にこの QPC におけるコンダクタンスの量子化が初めて観測されたのは、半導体超格子界面に蓄積された二次元電子ガス (2DEG) においてであった。van Wees ら [3] は GaAs/AlGaAs ヘテロ超格子界面に形成される 2DEG の点接触を作製し、ゲート電圧を変化させることによってその接点幅を正確に連続的に細くしていった。そのときのくびれ部分のコンダクタンスの値は、図 2.2 に示されているように、正確に  $G_0$  を単位としてステップ状に変化することが観測された。GaAs/AlGaAs ヘテロ構造の 2DEG においてコンダクタンスの量子化が明確に観測されるのは、この 2DEG 内の電子の平均自由行程が  $10\mu\text{m}$  以上であり、フェルミ波長が数百 Å にも達するために、QPC が容易に実現され、かつゲート電圧による接点の幅の制御も比較的容易であったためである。

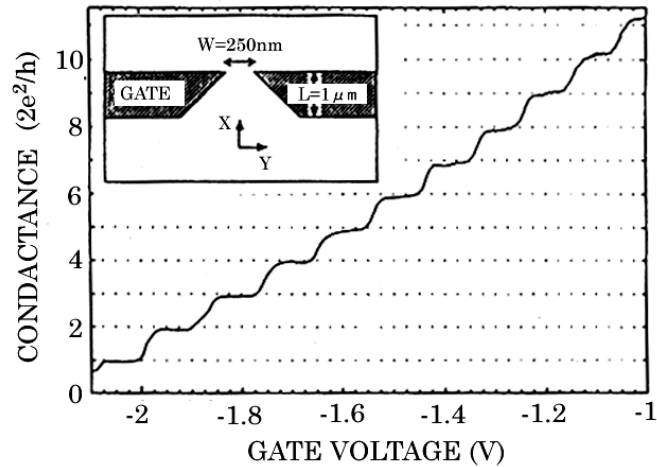


図 2.2 2DEG 点接触のコンダクタンストレースのゲート電圧に対する変化[3]

2DEG 内の電子に対し金属中の電子の場合には、平均自由行程が数十 nm、フェルミ波長は数 Å と、2DEG の場合と比べるとどちらも 2 桁程度小さい。その結果、金属を用いて QPC を実現しようとするときには原子サイズの接点を作製する必要があり、2DEG に比べると技術的な困難が大きくなる。そこで金属の原子サイズ接点を作る場合には微細加工などによって原子サイズの接点を直接作るのではなく、第 3 章で述べる MCBJ 法や STM-BJ 法を用いて図 2.3 のように電極の接触部分を引き延ばすことにより、その結合が切れる直前に原子サイズの接点が現れることを利用する方法が用いられている。

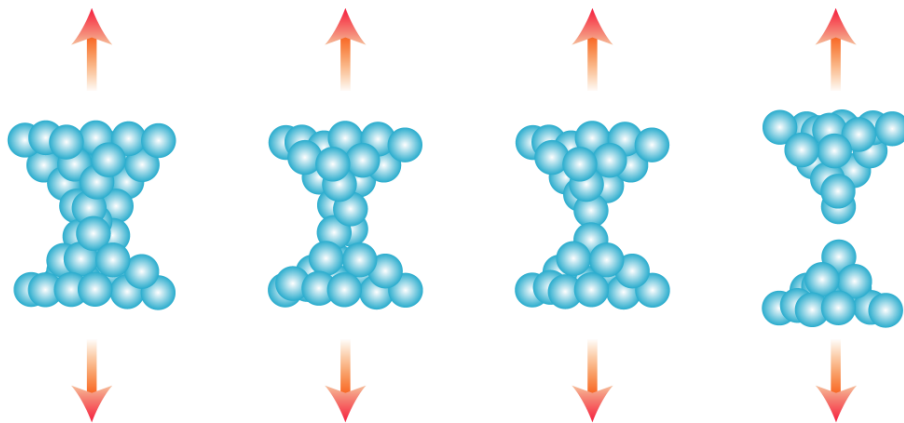


図 2.3 接点破断による単原子接点の形成

原子サイズ接点形成の例として、Au 電極の引き離しを行う際に観測されるコンダクタンスの時間変化（コンダクタンストレース）を図 2.4 (a)に示す。接点が原子サイズの場合、連続変形に必要な転位源などが接点内部に存在しなくなるために接点のネッキング

グ変形はもはや連続的には進行せず、接点は弾性変形と塑性変形（原子の再配列と応力緩和）を繰り返しながら細くなっていく。そのような弾性変形と塑性変形の繰り返し過程はコンダクタンストレースにおいてプラトーとその後の急激なコンダクタンス変化として観測される。

このようなコンダクタンストレースを多数回測定し、それらを積算したコンダクタンスヒストグラムには図 2.4 (b)のように  $1 G_0$  の位置に鋭いピークが現れる。このヒストグラムから接点破断直前のプラトーが  $1 G_0$  の位置に頻繁に出現することが分かる。このような破断直前に  $1 G_0$  の位置に出現するプラトーは Au 単原子接点の生成を示していることが、原子サイズ接点のコンダクタンス測定と超高真空透過電子顕微鏡による接点構造の観察とを同時に行った研究によって確かめられている[4]。

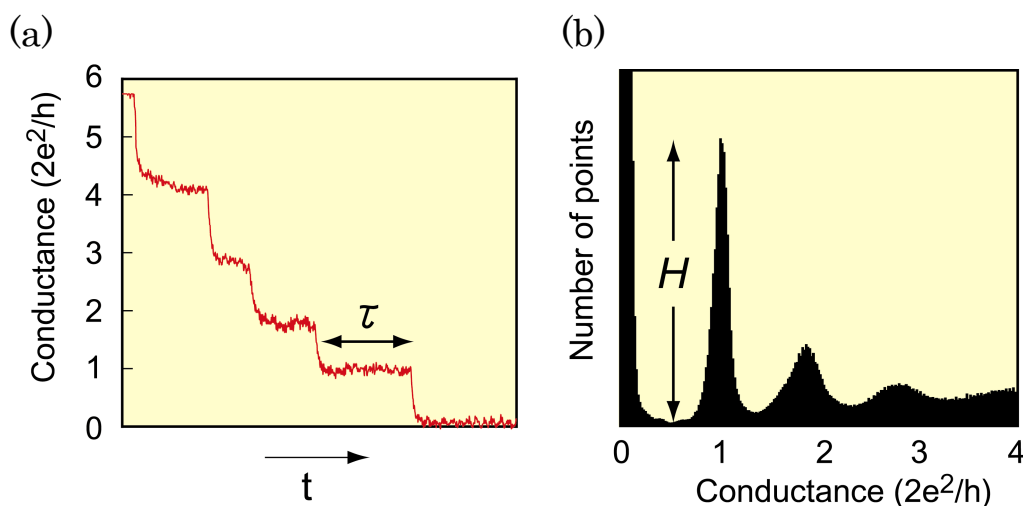


図 2.4 Au 単原子接点のコンダクタンストレースおよびコンダクタンスヒストグラムの例

金は  $s$  軌道に 1 つの価電子を持ち単独の  $s$  チャネルによる伝導を行うが、このチャネルは 1 に近い非常に高い透過率を持っている。これが Au 単原子コンダクタンスが  $1 G_0$  となる理由である。このように単原子接点の電子透過率は接点の電子状態によって決定されるため、単原子接点のコンダクタンスは金属元素の価電子状態によって様々である。同様の価電子状態を持つ同属金属は接点の電子状態が類似しており、単原子コンダクタンスも近い値となることが考えられる。実際、1 価貴金属である金、銀、銅[5]は 1 に近い高い透過率を持つ単一の  $s$  チャネルを有しているためこれらの金属はいずれも  $1 G_0$  にほぼ一致した単原子コンダクタンスを持つ。一方、鉄、コバルト、ニッケル[6, 7]などの  $3d$  遷移金属は  $d$  軌道に価電子を持つが透過率の低い複数チャネルを形成するため、コンダクタンスはそれらのチャネルによる寄与の合計として  $1.5 \sim 2 G_0$  の値を持つと考えられている。

## 2.2 単分子接合における電子伝導

前節では電極が一個の原子で繋がった構造の電子伝導特性について述べた。一方本節では電極が一個の有機分子で繋がった構造の電子伝導特性について述べる。単一分子レベルの素子の物性を扱う場合には、電極も分子系の一部と考え、電極の効果を取り込んだ電子状態を考慮しなくてはならない。まず、図 2.5 のようなナノスケールの電極／単一分子／電極という架橋系のエネルギー準位について考える。

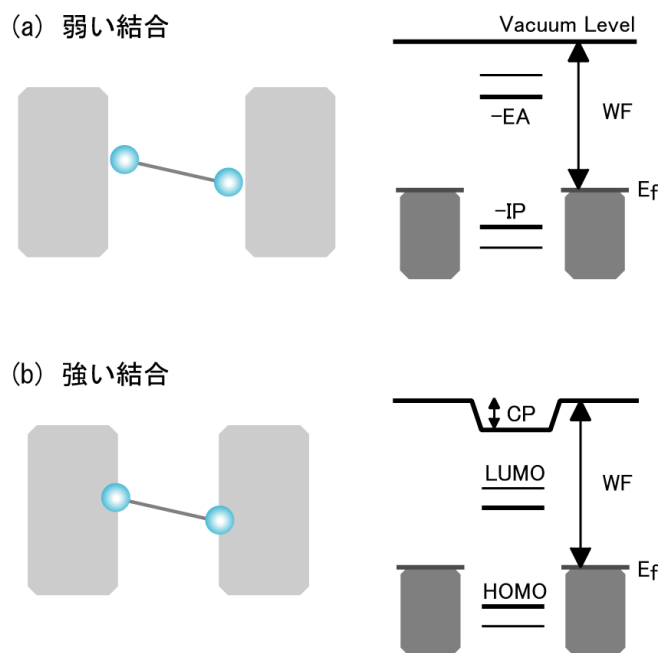


図 2.5 電極／単一分子／電極のエネルギー準位

分子が 2 つの電極に非常に弱い結合で付着している場合、エネルギー準位は仕事関数( $WF$ )、電子親和力( $EA$ )、イオン化ポテンシャル( $IP$ )を用いて図 2.5 (a) のように表される。このとき分子が電子を放出して正イオンを形成する確率は  $\exp((WF - IP)/k_B T)$  であり、逆に分子が電子を得て負イオンを形成する確率は  $\exp((EA - WF)/k_B T)$  である。そのため、 $(WF - IP)$  と  $(EA - WF)$  が  $k_B T$  より十分に大きければ、分子は中性を保ち続けることになり、この条件はほとんどの金属－分子結合において満たされている。1 つの電子が分子の中に注入される、または外に放出されるには非常に大きなエネルギーを必要とするため、平衡状態において分子は中性から変化しにくい。

次に、分子が金属接点に強く結合（例えば化学吸着）している場合（図 2.5 (b)）について考える。分子のエネルギー準位は金属の電子の波動関数との混成によって広げられ、



電荷の一部が分子の中にまたは外に移動することができる。また、その電荷移動が分子内の静電ポテンシャルを変化させ、分子のエネルギー準位は接触ポテンシャル（*CP*）によってシフトする。この場合の伝導は、HOMO（最高占有分子軌道）・LUMO（最低非占有分子軌道）準位を用いて表される。

分子エレクトロニクス分野においては通常図 2.5 (b)のように単一分子が両電極に化学的に結合した系が研究対象となる。このような系における主な電子伝導機構として、これまでの研究結果からトンネル機構、分子の金属化、単電子トンネリング、ホッピング機構等が存在することが明らかになっている。以下にそれらの相違を述べる。

### 2.2.1 トンネル機構

電極のフェルミレベル  $E_F$  と分子軌道のエネルギー差が大きい場合には、電極間の電子のトンネリングが接合の伝導機構となる。このとき接合の伝導度  $G$  は、

$$G = A \exp\left(-\frac{2\sqrt{2\phi m}}{\hbar} d\right) \quad (2.5)$$

と表される。ここで  $m$  は電子の有効質量であり、 $d$  はトンネル障壁の厚さ、即ち分子の長さである。 $\phi$  はトンネル障壁の高さであり、分子の LUMO 準位を  $E_{\text{LUMO}}$  とすると  $E_{\text{LUMO}} - E_F$  で表される（図 2.6）。また  $A$  の逆数  $R_0 = 1/A$  は電極と分子とのコンタクト抵抗に相当する。

式 (2.5) から分かるように、接合のコンダクタンスは分子が長くなるにつれて指数関数的に減少し、 $2\sqrt{2\phi m}/\hbar$  が大きいほど速やかに減少する。そのため  $2\sqrt{2\phi m}/\hbar$  は減衰定数  $\beta$  と呼ばれる。 $\beta$  の値は分子構造によって様々であるが大抵の場合  $0.2 \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  程度であり [8, 9]、分子長が数 nm 以上になるとトンネル電流はほとんど流れない。

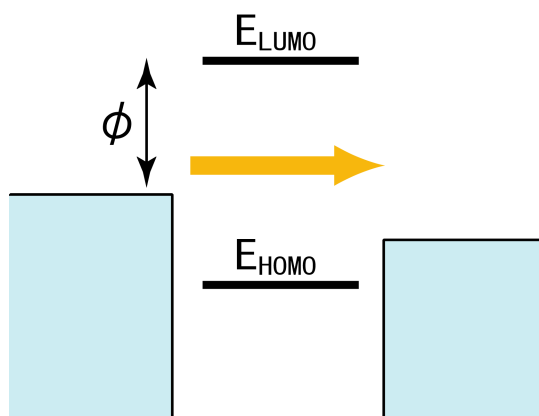


図 2.6 単分子接合におけるトンネル機構の模式図

トンネル機構が主な伝導機構となる分子の典型例が非共役性分子のアルカンジオール類である。C-C 単結合のみからなるアルカンでは結合を担う  $\sigma$  電子は結合部分に局在しており電気伝導に寄与しない。そのため HOMO-LUMO ギャップは 7 eV 程度の大きな値になる。トンネル機構の例として Li ら[10]によるアルカンジチオール単分子のコンダクタンス測定結果を図 2.7 に示す。彼らは長さが異なるアルキル鎖を有する複数の分子の電気伝導度を STM-BJ 法（詳細は第 3 章で述べる）を用いて測定し、アルカンジチオール類の単分子コンダクタンスが分子長に対して指数関数的に減少することを明らかにした。この傾向は式(2.5)とよく一致しており、アルカンジチオールの電気伝導機構が確かにトンネル機構であることを示している。図 2.7 の直線の傾きからアルカンジチオールの減衰定数は  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$  と求められている。なお図 2.7 のように各々の分子について二組のコンダクタンスが得られたのは、アルカンジチオールの電極への安定な吸着サイトが二種類存在するためであると考えられている。

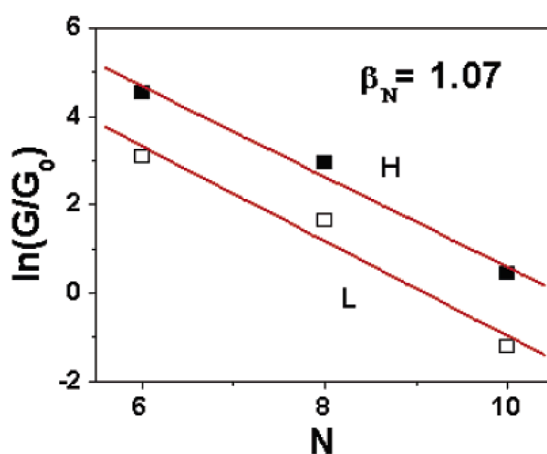


図 2.7 Li ら [10] によって得られたアルカンジチオール類のコンダクタンスの分子長依存性。横軸 N はアルキル鎖の炭素原子の数を示している。

## 2.2.2 分子の金属化

一方 C=C 二重結合や C≡C 三重結合が一本の単結合を隔てて隣接しているような構造を持つ分子では、 $\pi$  電子が分子全体に非局在化している。このような  $\pi$  共役性分子と呼ばれる分子では非共役性分子よりも HOMO-LUMO ギャップが小さく、 $E_F$  と HOMO および LUMO 準位とのエネルギー差も小さい。そのような場合には分子中への電極の波動関数のしみ出しが接合の電子伝導に大きく影響するようになり、接合は金属的な伝導を示す。以下にその原理を Datta によってなされた説明[11]に従って述べる。

まず図 2.8 のようなソース電極/分子/ドレイン電極から成る一準位系を考える。

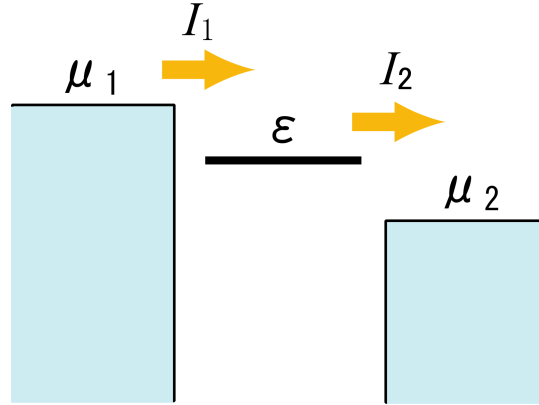


図 2.8 ソース電極/分子/ドレイン電極から成る一準位系

ソース・ドレイン間にはバイアス電圧  $V$  が印加されており、分子のエネルギー準位  $\varepsilon$  はソースとドレインの化学ポテンシャル  $\mu_1$ 、 $\mu_2$  の間に位置しているとする。すなわち  $\mu_2 = \mu_1 - eV$  の関係が成り立っており、このとき両電極のフェルミ関数は以下のように表される。

$$f_1(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_1)/k_B T]}$$

$$f_2(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_2)/k_B T]}$$
(2.6)

また分子と左右の電極との結合の強さを表すパラメータをそれぞれ  $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$  とし、準位  $\varepsilon$  における電子の平均占有率を  $N$  とする。このときソースから準位  $\varepsilon$  への電流  $I_1$  は  $f_1(\varepsilon) - N$  およびトンネル確率  $\Gamma_1/\hbar$  に比例し、

$$I_1 = \frac{e\Gamma_1}{\hbar} (f_1 - N)$$
(2.7)

と表される。なお上式では引数  $\varepsilon$  を省略している。同様に準位  $\varepsilon$  からドレインへの電流  $I_2$  も以下のように表される。

$$I_2 = \frac{e\Gamma_2}{\hbar} (N - f_2)$$
(2.8)

定常状態では  $I_1 = I_2$  であるから、式(2.7)および式(2.8)より分子のエネルギー準位における電子の占有率  $N$  について以下の式が導かれる。

$$N = \frac{\Gamma_1 f_1 + \Gamma_2 f_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$$
(2.9)

この結果を式(2.7)もしくは式(2.8)に代入することにより、定常状態での電流の式を得る。

$$I = I_1 = -I_2 = \frac{e}{\hbar} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} (f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon)) \quad (2.10)$$

しかしながら分子と電極が強く結合している場合、図 2.9 のように分子と電極の電子状態の混成による分子のエネルギー準位の広がりが生じるため、図 2.8 の描像は成り立たない。そこで式(2.10)を、図 2.9 のような状況において接合に流れる電流を表せるよう修正しなければならない。

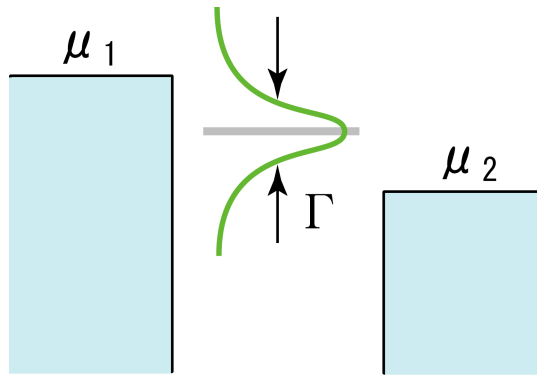


図 2.9 分子と電極の電子状態の混成により分子のエネルギー準位が広がった状態

電極と結合していない分子には鋭い一つの準位があり、電極には連続的な状態分布がある。一方分子と電極とが結合すると分子と電極はそれぞれの電子状態の一部を失い、同時に双方の電子状態の一部を得る。そのようにして広がった電子状態密度  $D_\varepsilon(E)$  はローレンツ関数を用いると、以下のように表すことができる。

$$D_\varepsilon(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - \varepsilon)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.11)$$

広がり  $\Gamma$  がゼロに近づくと、 $D_\varepsilon(E)$  はデルタ関数となる。すなわち広がり  $\Gamma$  は結合の強さに比例するものであり  $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$  である。式(2.10)の電流の式を状態の分布  $D_\varepsilon(E)dE$  で積分すると、電流の式にエネルギー準位の広がりの効果を含めることができる。

$$I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE D_\varepsilon(E) \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} [f_1(E) - f_2(E)] \quad (2.12)$$

ここで透過関数  $T$  を以下のように定義する。

$$T(E) = 2\pi D_\varepsilon(E) \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{((E - \varepsilon)^2 + ((\Gamma_1 + \Gamma_2)/2)^2)} \quad (2.13)$$

これを用いると式(2.12)は、

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E) [f_1(E) - f_2(E)] \quad (2.14)$$

と書き換えることができる。なお低温では次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} f_1(E) - f_2(E) &= 1 & (\mu_1 > E > \mu_2) \\ &= 0 & (\text{その他}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

したがって電流は次のように簡略化することができ、この式は **Landauer** の式と呼ばれている。

$$I = \frac{e}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE T(E) \quad (2.16)$$

式(2.16)から、図 2.9 のように電極と分子とが強く結合することによって分子のエネルギー準位が広がり、 $T(E)$  が  $E_F$  においても有限の値を持つような場合には、接合は低バイアス域においてトンネル機構の場合よりもはるかに高い伝導度が得られる可能性があることが分かる。

また第 5 章でも述べるように、接合に流れる電流のバイアス電圧依存性を調べることで接合の  $T(E)$  の形状（透過スペクトル）に関する情報を得ることができることも式(2.16)から分かる。しかしながら多くの単分子接合においては  $T(E)$  の具体的な形状は理論予想されているのみであり、実験的に明らかになっている系は未だ少数にとどまっている[12]。

### 2.2.3 単電子トンネリング

2.2.1 で述べた非共役性および 2.2.2 で述べた共役性の分子骨格を組み合わせると単電子トンネリングと呼ばれる電子輸送が観測される場合がある。具体例をとって Danilov ら[13]による単分子接合を用いた単電子トランジスタ (SET; Single Electron Transistor) の実証例を図 2.10 に示す。分子 A (図 2.10) の中央部分ではベンゼン環により  $\pi$  電子が広がっているが、その両端にはアルキル鎖が存在するため  $\pi$  共役は途切れ、電極の電子状態とは混成しない。この場合単分子接合は図 2.11 (a)のように電極間にトンネル障壁を介して導体の「島」が挟まった構造と考えることができる。このような系において一個の電子が電極から島へ移動するには、電子が島へ入ることによる島の静電エネルギーの増加分  $E = e^2 / 2C$  よりも大きなエネルギーが電子に供給される必要がある。しかし単一分子はそのサイズの小ささから静電容量  $C$  が非常に小さいため、周囲の温度やバイアス電圧が十分に低い場合には電子の持つエネルギーよりも帯電エネルギー  $E$  のほうが大きいような状況が生じる。この場合電極から島への電子の移動は禁止される。この現象はクーロンブロッケードと呼ばれている。

このような状況において第三の電極を用いて接合にゲート電圧を印加すると分子のエネルギー準位がシフトする。分子のエネルギー準位がソース電極のポテンシャルと一致するまでゲート電圧を増加させると (図 2.11 (b))、電極から分子へ電子のトンネリングが可能になる。しかし上に述べたように分子に一個の電子が追加されると帯電エネルギー  $E = e^2 / 2C$  が大きく増加し、図 2.11 (c)のように分子のエネルギー準位が上方にシフトする。すなわちクーロンブロッケードによりソース電極からの電子の移動がいったん禁止されてしまうが、一方で分子内の電子はポテンシャルがより低いドレイン電極へとトンネルする。そのため再び分子のエネルギー準位は図 2.11 (a)の状態にまで下がる。このようにして電子が一個ずつ流れる現象を単電子トンネリングという。

クーロンブロッケードにより単電子トンネリングが禁止されるゲート電圧の範囲は印加するバイアス電圧によって変化する。そのため SET において微分コンダクタンス ( $dI/dV$ ) のゲート電圧・バイアス電圧依存性のグラフでは、図 2.11 (d)のようにクーロンブロッケードにより単電子トンネリングが禁止される黒色の領域がダイヤモンド構造を示す。これはクーロンダイヤモンドと呼ばれている。このようなクーロンダイヤモンドが観測される場合には接合が SET として機能していると考えられる。Danilov らの実験では分子 A を用いた接合では図 2.10 (b)のようなクーロンダイヤモンドが観測され、一方でアルキル鎖を持たない分子 B (図 2.10 (c)) を用いた接合では図 2.10 (d)のようにクーロンダイヤモンドは観測されていない。この結果から確かにアルキル鎖がトンネル障壁として機能しており、単分子接合を用いた SET が実現されていると推測される。

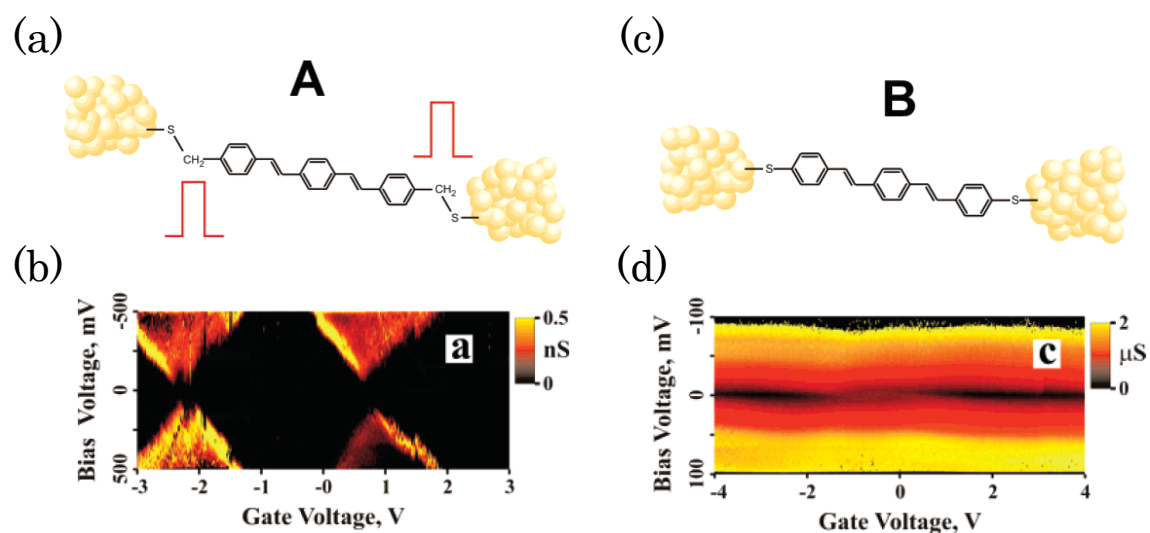


図2.10 (a) 単分子によるSETの実証実験 [13] に用いられた単分子接合 (b) (a)の接合において得られた  $dI/dV$  のゲート電圧・バイアス電圧依存性 (c) 対照実験に用いられた単分子接合 (d) (c)の接合において得られた  $dI/dV$  のゲート電圧・バイアス電圧依存性

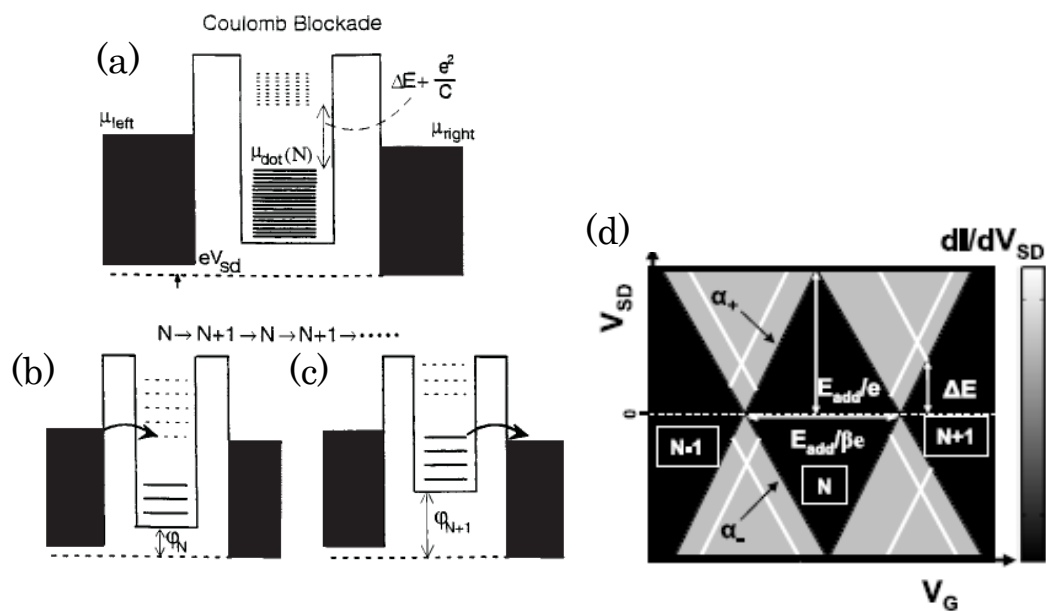


図 2.11 (a), (b), (c) 単電子トンネリングの原理を表す模式図[14] (d) SET において観測されるクーロンダイヤモンド [15]

## 2.2.4 ホッピング機構

2.2.3 までで述べた機構は長さ 2 ~ 3 nm 以下の分子を用いた単分子接合に当てはまる伝導機構である。一方数 nm 以上の長い分子を用いた単分子接合においては、図 2.12 のように熱励起された電子が分子のエネルギー準位を飛び移りながら移動することによって電流が流れると考えられている。これをホッピング伝導という。

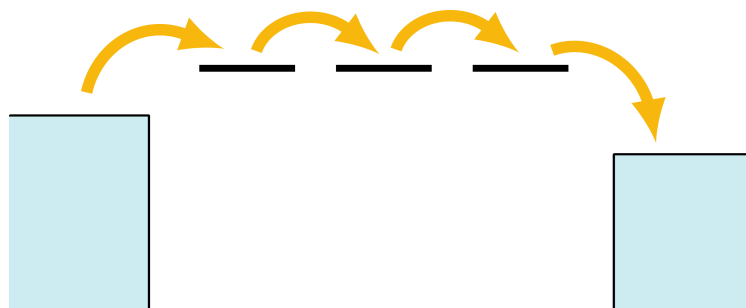


図2.12 単分子接合におけるホッピング機構

ホッピング伝導は以下に示す Arrhenius の式に従う。

$$G \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (E_A: \text{活性化エネルギー}) \quad (2.17)$$

すなわちホッピング機構ではトンネル機構の場合と異なり、接合のコンダクタンスが温度によって変化することが分かる。また分子長に対しては、コンダクタンスは反比例の関係にあると考えられている。

分子長を徐々に長くしていくと、図 2.13 (a) のようにある分子長で電子伝導機構がトンネリングからホッピングへと切り替わることが予想されるが、ごく最近国内外のグループ[9, 16, 17]によってそのような伝導機構の切り替わりの観測を試みた結果が報告されている。例として Lu ら[16]による報告の内容を図 2.13 (b), (c) に示す。彼らは STM-BJ 法を用いて図 2.13 (b) のように長さが段階的に異なるオリゴフェニレンエチレン (OPE) 分子のコンダクタンス測定を行った。その結果図 2.13 (c) のように減衰定数  $\beta$  が OPE3 分子を境に大きく変化することを見出した。また図 2.13 (c) の挿入図に示されているように OPE4 から OPE7 の抵抗値は分子長と比例関係にあることから、およそ 2.75 nm を境に OPE 分子の伝導機構がトンネリングからホッピングへと切り替わっていると考えられている。



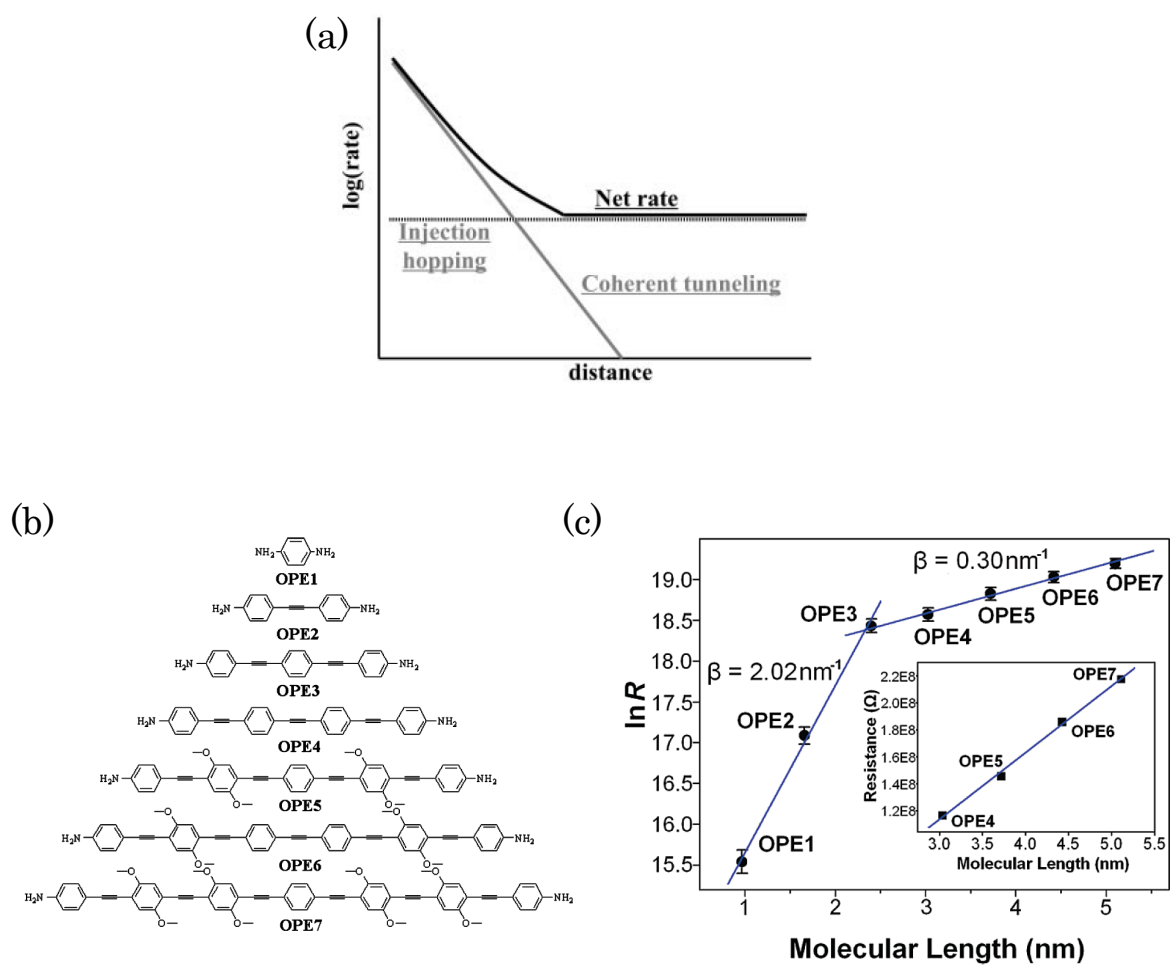


図2.13 (a) 伝導機構の切り替わる様子を予想した模式図 [18] (b) Luら [16]の実験で  
用いられたOPE分子、および (c) それらのコンダクタンス測定の結果

## 参考文献

- [1] Y. V. Sharvin and Z. Eksp, Teor. Fiz. **48**, 984 (1965).
- [2] R. Landauer, IBM Journal of Research and Development **1**, 223 (1957).
- [3] B. J. Vanwees, H. Vanhouten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. Vandermarel, and C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).
- [4] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [5] K. Hansen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- [6] C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **69**, 081401 (2004).
- [7] M. R. Calvo, J. Fernandez-Rossier, J. J. Palacios, D. Jacob, D. Natelson, and C. Untiedt, Nature **458**, 1150 (2009).
- [8] N. J. Tao, Nature Nanotechnology **1**, 173 (2006).
- [9] T. Hines, I. Diez-Perez, J. Hihath, H. M. Liu, Z. S. Wang, J. W. Zhao, G. Zhou, K. Muellen, and N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc. **132**, 11658 (2010).
- [10] X. L. Li, J. He, J. Hihath, B. Q. Xu, S. M. Lindsay, and N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc. **128**, 2135 (2006).
- [11] S. Datta, Nanotechnology **15**, S433 (2004).
- [12] L. A. Zotti, T. Kirchner, J. C. Cuevas, F. Pauly, T. Huhn, E. Scheer, and A. Erbe, Small **6**, 1529 (2010).
- [13] A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegard, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen, and T. Bjornholm, Nano Lett. **8**, 1 (2008).
- [14] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, and S. Tarucha, Rep. Prog. Phys. **64**, 701 (2001).

- [15] E. A. Osorio, T. Bjornholm, J. M. Lehn, M. Ruben, and H. S. J. van der Zant, *J. Phys. Condens. Matter.* **20**, 374121 (2008).
- [16] Q. Lu, K. Liu, H. M. Zhang, Z. B. Du, X. H. Wang, and F. S. Wang, *Acs Nano* **3**, 3861 (2009).
- [17] R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, *Applied Physics Express* **2**, 025002 (2009).
- [18] C. Joachim and M. A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 8801 (2005).

## 第 3 章 原子・分子サイズ接点の作製手法

第 1 章で述べたように分子の電気伝導特性の測定方法については、これまでにさまざまな方法が開発されてきた。本章では単分子接合の電気伝導特性の研究に最もよく用いられている MCBJ および STM-BJ を中心に、これまでに提案されてきた原子・分子サイズ接点の作製手法について述べ、それらの特徴の比較を行う。

### 3.1 MCBJ

まず本研究で単一分子の電気伝導特性の測定手法として用いた MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction : 機械的破断接合) 法について述べる。この方法は、主にオランダ・ライデン大学の Kammerlingh-Onnes 研究所で開発が進められた破断接合法の一種である。

MCBJ の模式図、及び電極となる金属ワイヤー（この例では Au）を接着した基板の模式図を図 3.1 に示す。この装置の動作原理は、機械的に三点曲げの要領で弾性基板を曲げ変形させることにより、基板上に接着してある金属ワイヤーの破断・接触を行うというものである。このとき、ピエゾ素子を圧子として用いて弾性基板の曲げを精密に制御することにより、金属微小接点の断面積や接点破断後の破断面（これが分子を架橋する電極となる）の間隔を高分解能でコントロールすることが可能となる。MCBJ 法の最大の特徴は、機械的に安定な微小接点および清浄なナノギャップ電極を比較的容易に作製できる点にある。これは、ピエゾ素子の変位量に対する実際のワイヤー破断面間距離の変位の比率を比較的小さくできる、という MCBJ の特性がもたらせるものである。この変位比率  $\alpha_d$  は、MCBJ に用いる基板の厚さ  $t$  及びその長さ  $L$ 、そして金属ワイヤーを固定する接着剤間の距離  $u$  によって決められ、弾性基板の曲げ変形が均一に生じていると仮定すると、

$$\alpha_d = 3ut/L^2 \quad (3.1)$$

と表される。また小さい  $\alpha_d$  を実現することにより、周囲振動が電極間距離に与える影響も同じ比率で低減される。つまり非常に機械的安定性に優れた金属接点・ナノギャップ電極が形成可能となる。さらに、装置が小型でクライオスタットに容易に組み込むことができ、極低温での測定が可能であることも利点として挙げられる。

MCBJ はこれらの特徴から、これまで 2 つの金属電極同士が数個の原子を介して接

触状態にある原子サイズの接点を生成させる技術として、広く用いられてきた[1]。一方接点破断により形成されるナノギャップ電極は MCBJ の持つ上記のような特長により、単一分子を架橋させる電極として非常に適している。そのためおよそ 2000 年前後から、図 3.2 のように MCBJ を用いて作製したナノギャップ電極に溶液あるいは気体状態の分子を吸着させて単分子接合を形成する試みが複数のグループにより試みられ始めた[2-4]。単一分子の電気伝導特性の測定における MCBJ の利点としては、既に述べた多彩な環境で機械的に安定な接合の形成が可能なことに加えて、電極間距離が可変であるため幅広い長さの分子の実験に適用できる点が挙げられる。また電極間距離を制御することにより 3.2 で述べる STM-BJ と同様に単分子接合を繰り返し作製して接合の電気伝導特性を統計的に評価することも可能である。しかしながら MCBJ では STM のように金属表面の観察を行うことや特定の分子にアクセスすることはできないという欠点がある。

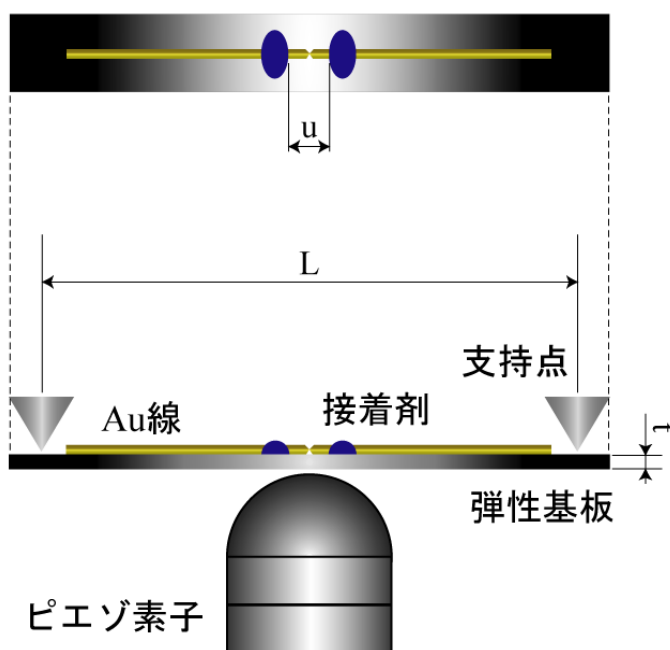


図 3.1 MCBJ の模式図

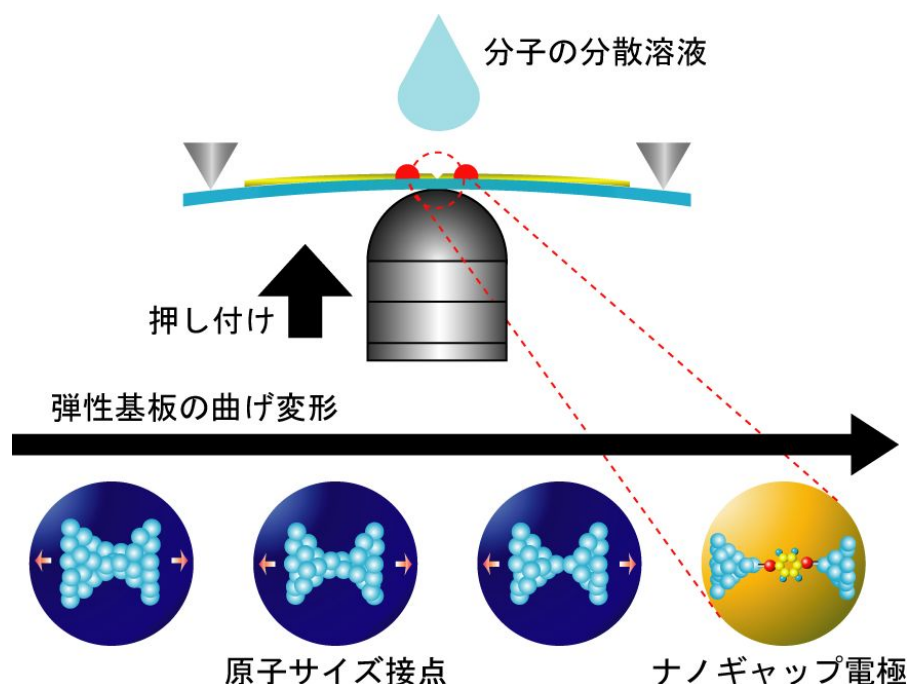


図 3.2 MCBJ によるナノギャップ電極の形成

## 3.2 STM を用いる方法

分子の電気伝導特性を測定するもう一つの代表的な方法として、STM (Scanning Tunneling Microscopy : 走査トンネル顕微鏡) を用いる方法が挙げられる。この手法は主に電気化学 STM を用いて行われており、市販の STM 装置をそのまま利用できるため多くの単分子架橋実験に利用されている。

Tao らのグループ[5]によって行われた STM-BJ (STM Break Junction) 法による単分子コンダクタンスの測定の模式図および測定結果を図 3.3 に示す。彼らは測定対象の分子 (図 3.3 では 4, 4'-ビピリジン分子) を含む溶液中で Au の基板と探針の接触・破断を繰り返し、その際の基板・探針間の伝導度の変化 (コンダクタンストレース) を記録した。観測されたトレースには、1  $G_0$  付近では図 3.3 (A) に示すように Au 単原子接点の形成を示すステップ構造が観測された。一方それと同時に、図 3.3 (C) に示すようにより低いコンダクタンス域にも類似するステップ構造が観測された。このようなステ

ステップ構造は、図 3.3 (E)に示すように分子を含まない溶媒中で電極の接触・引き離しを行った際には観測されなかった。そのため  $0.01 G_0$  の整数倍に観測されたステップ構造は、図 3.3 (C)の模式図に示すように単原子接点が形成された後に単分子が電極間に架橋されたことを示していると考えられた。コンダクタンストレースを積算することにより得られたコンダクタンスヒストグラムには、図 3.3 (B), (D)に示すように Au 単原子接点のコンダクタンス測定において特徴的な  $1 G_0$  の整数倍の位置のピークとともに、 $0.01 G_0$  の整数倍の位置にもピークが観測され、単一ビピリジン分子のコンダクタンスが  $0.01 G_0$  と統計的に求められた。

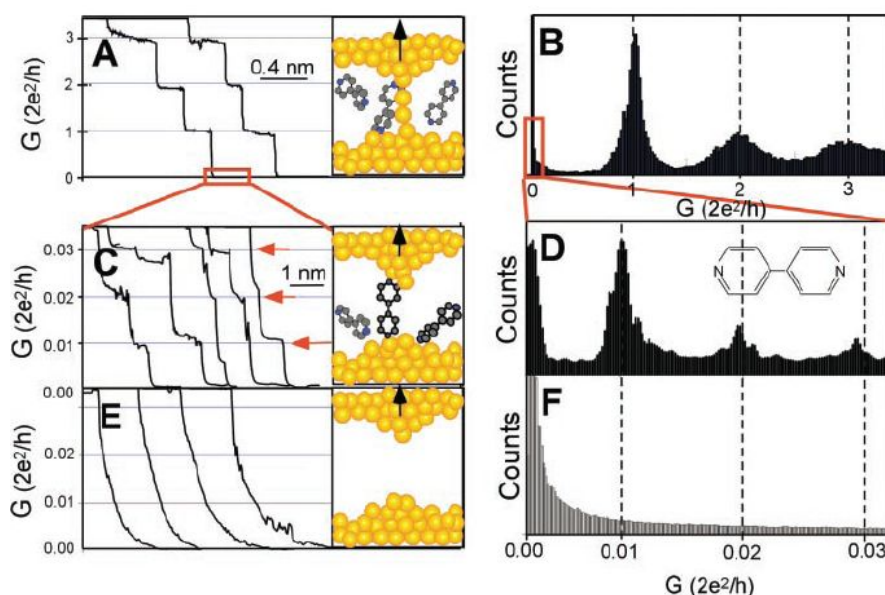


図 3.3 STM-BJ による単分子伝導度の測定方法の模式図および測定結果

STM を用いた STM-BJ 法以外の単分子架橋の方法としては、測定対象とする分子を局所的に埋め込んだ自己組織化単分子膜 (SAM ; Self-Assembled Monolayer) を作製することで目的の単一分子を基板と STM 探針間に挟み込む方法 (図 3.4 (a)) や、STM 探針に分子を引きつけることによって単分子架橋を作成する方法 (図 3.4 (b)) などが試みられている。このように STM を用いた単分子架橋の方法は、接合を多数回作製することによる電気伝導特性の統計的な評価が可能であることや、特定の単一分子にアクセスすることもできるという利点を有する。ただし STM の短所として、MCBJ ほどの高い安定性は有していないことが挙げられる。

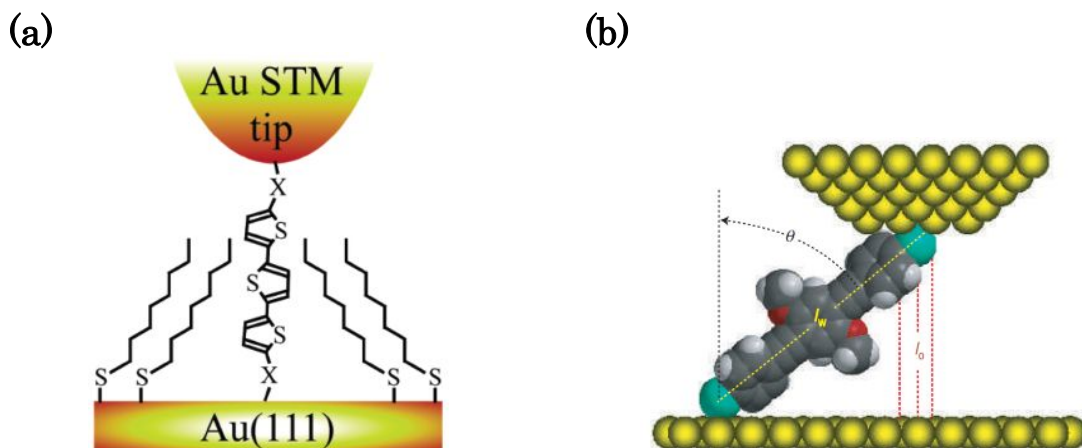


図 3.4 (a) STM 探針と SAM を用いる方法 [6] (b) STM 探針に基板上的の単一分子の一端を引きつける方法 [7]

### 3.3 EBJ

エレクトロマイグレーション (EM) による接点破断を利用してナノギャップ電極を作製する EBJ (Electro-migrated Break Junction) と呼ばれる方法によっても多くの分子接合に関する研究がなされている。これは図 3.5 のように金属薄膜の細い絞りを作り、そこに電流を流して EM により絞り部分を破断し、間隙 1~2nm のナノギャップ電極を作製する方法である。EBJ は McEuen ら [8] によって開発され、単一分子の近藤共鳴等の実験に使用されてその有用性が認められるようになった。その後、EBJ は欧米で主に分子伝導の測定に広く用いられるようになり、国内でも東京大学生産技術研究所 [9] などで行われている。EBJ では電極ギャップを調節することはできないが、接点電流を制御することによって、ギャップのばらつきの少ない電極を作製することができる。ただし分子架橋を作製したときに架橋分子が 1 個であるかどうかは分からない。

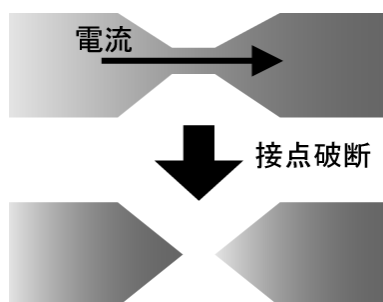


図 3.5 EBJ によるナノギャップ電極の形成



### 3.4 その他の方法

分子の電気伝導特性を測定するその他の方法として、ナノ細孔を用いる方法[10]やワイヤーを交差させる方法（Cross-wire Junction）[11]、水銀を滴下させる方法（Mercury-drop Junction）[12]、カーボンナノチューブを用いる方法[13]、ナノギャップ中で架橋させる分子を合成する方法[14]などが開発されている。

ナノ細孔を用いる方法の概略図を図 3.6 (a)に示す。まず、電子ビームリソグラフィとプラズマエッチングにより SiN 薄膜に細孔（～30nm）を作製し、これを覆うように電極を蒸着する（bottom electrode）。その後、分子分散溶液に浸して電極上に SAM 膜を形成し、top electrode を蒸着する、という方法である。図 3.6 (b)は SAM 膜を付着させた金属ワイヤーを、もう 1 つのワイヤーと交差させる方法である。このワイヤーの間隔は、磁場中でワイヤーに電流を流したときに働くローレンツ力によって制御される。図 3.6 (c)は分子分散溶液中にある固体の電極上に液体の水銀電極を滴下させる方法である。図 3.6 (d)は単層カーボンナノチューブ（SWNT）を電極として用いる方法である。SWNT に対して局所的に酸素プラズマでエッチングを行うと、末端にカルボキシル基がついた幅 10nm 程度のギャップが作製され、アミノ基を持つ分子を架橋させることができる。また図 3.6 (e)はナノギャップ電極中で架橋させる分子を合成する方法を示している。これは電極へ外部から分子を導入する他の殆どの方法とは対照的な方法である。

(d)を除くと、これらの手法では電極間に複数個の分子が架橋しており、これらの分子の集団としての伝導度が測定されることになる。分子 1 個の伝導度を知るためには、架橋分子数を何らかの方法で推定する必要がある。

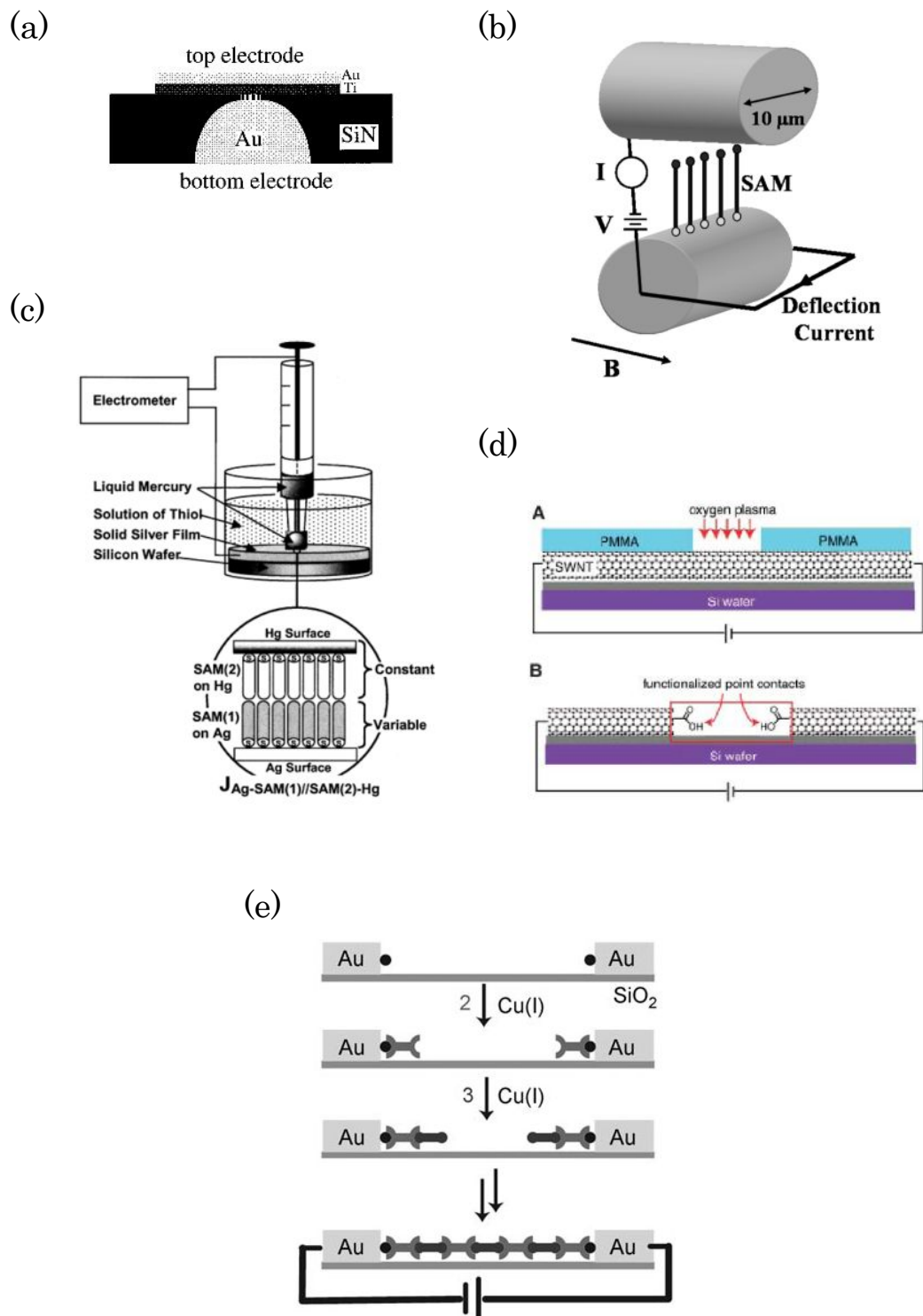


図 3.6 分子の電気伝導特性の測定方法 (a) ナノ細孔を用いる方法[10] (b) ワイヤーを交差させる方法[11] (c) 水銀を滴下させる方法[12] (d) SWNT をナノギャップ電極として用いる方法[13] (e) ナノギャップ中で架橋させる分子を合成する方法[14]

## 参考文献

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [2] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [3] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **419**, 906 (2002).
- [4] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. von Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002).
- [5] B. Q. Xu and N. J. J. Tao, *Science* **301**, 1221 (2003).
- [6] S. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninaka, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7746 (2006).
- [7] W. Haiss, C. S. Wang, I. Grace, A. S. Batsanov, D. J. Schiffrin, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, and R. J. Nichols, *Nature Materials* **5**, 995 (2006).
- [8] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, *Nature* **417**, 725 (2002).
- [9] A. Umeno and K. Hirakawa, *Physica E* **42**, 2826 (2010).
- [10] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones, and J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611 (1997).
- [11] J. G. Kushmerick, D. B. Holt, S. K. Pollack, M. A. Ratner, J. C. Yang, T. L. Schull, J. Naciri, M. H. Moore, and R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10654 (2002).
- [12] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyc, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5075 (2001).
- [13] X. F. Guo, J. P. Small, J. E. Klare, Y. Wang, M. S. Purewal, I. W. Tam, B. H.

Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O'Brien, J. Yan, R. Breslow, S. J. Wind, J. Hone, P. Kim, and C. Nuckolls, *Science* **311**, 356 (2006).

- [14] X. D. Chen, A. B. Braunschweig, M. J. Wiester, S. Yeganeh, M. A. Ratner, and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5178 (2009).



## 第 4 章 実験装置、および実験試料

本研究では二種類の MCBJ 装置を用いた。一つは以前から単分子接合に関する実験で用いられている室温仕様の MCBJ 装置である。この装置は第 5 章、第 6 章で述べる Au/BPY/Au 単分子接合の  $I$ - $V$  特性の測定、および新規分子ワイヤーの電気伝導度測定に使用した。もう一つは第 7 章で述べる単分子接合のスピン輸送特性の測定を行うために新造した極低温仕様の MCBJ 装置である。以下にこれらの装置の詳細を述べる。

### 4.1 室温用 MCBJ 装置

室温での実験に用いた MCBJ 装置を図 4.1 に示す。この装置では Au ワイヤーを貼り付けた面を下にした状態で MCBJ サンプルをサンプルホルダーに挿入し、圧子により基板を下方方向に押し曲げることによってワイヤーを破断してナノギャップ電極を製作する。サンプルホルダーの支持点間の距離は 40mm であり、MCBJ 装置で通常用いられる幅より 2 倍ほど広い。これは第 3 章の式(3.1)からも分かるように変位縮小率を大きくして接合を安定に保持するためである。圧子の粗動機構にはマイクロメータヘッド (Mitsutoyo) のネジ送りを、また微動機構にはピエゾアクチュエータ (piezosystem jena) の伸縮を利用する。ピエゾアクチュエータはナノギャップ電極間の距離を精密に制御して単原子接点、および単分子接合を形成する際に用いる。一方マイクロメータによる粗動機構は最初に金ワイヤーを破断する時などに用いる。なおマイクロメータ先端の可動部分は O リングを用いて真空シールを行っている。

上記の装置主要部分は真空チャンバーの蓋の裏側に位置しており、実験を行う際には図 4.2 に示す真空チャンバーの中に挿入する。真空チャンバー内の気体はロータリーポンプ (アルバック機工) とターボ分子ポンプ (Leybold) を用いて排気される。

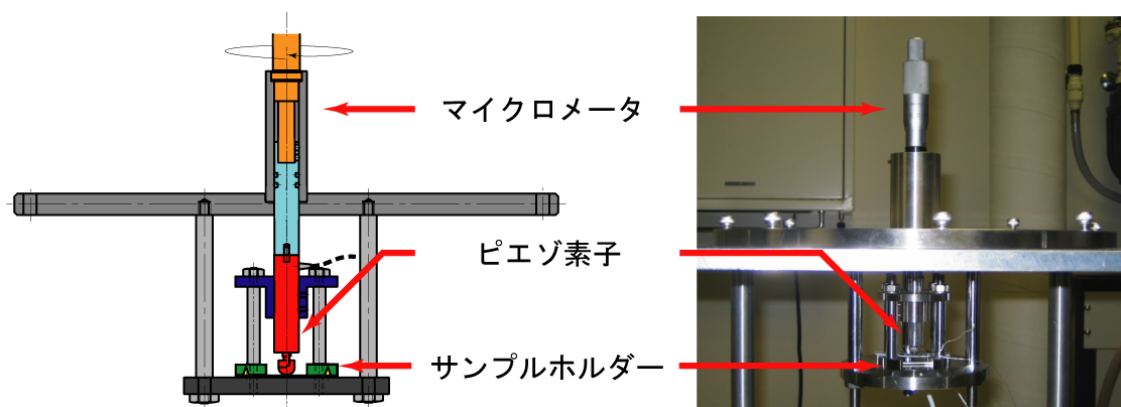


図 4.1 室温用 MCBJ 装置の模式図 (左) と写真 (右)

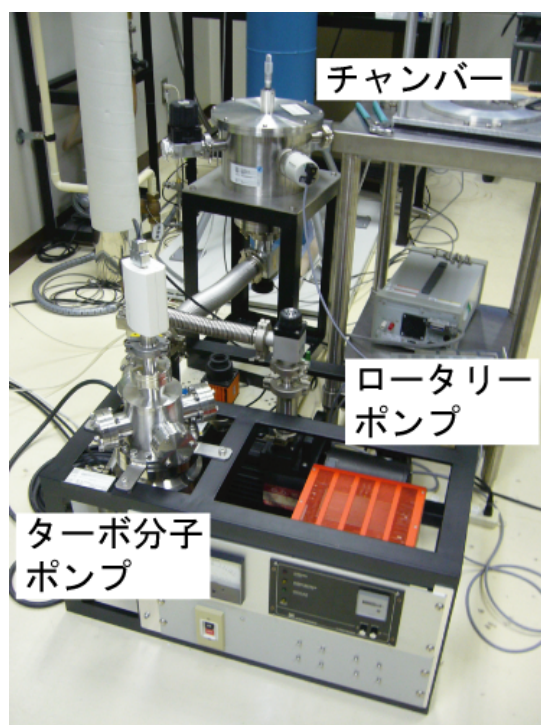


図 4.2 室温用実験装置の概観

## 4.2 低温・磁場用 MCBJ 装置

単分子接合のスピン輸送特性の測定を行うために作製した MCBJ 装置を図 4.3 に示す。はじめにこの装置の材質に関して述べる。この装置は室温仕様の装置とは異なり、極低温・磁場中において正常に動作しなければならない。装置の部品に磁性材料が含まれていると、外部磁場の印加により装置に対して力が加わる可能性や、磁性材料の磁化によりサンプルに正確かつ均一な磁場印加が行えなくなる可能性がある。そのためすべての部品は非磁性材料、具体的には SUS304（非磁性ステンレス）、銅、アルミニウムのいずれかを用いて作られている。

次に装置内部の詳細を述べる。まずこの装置ではワイヤーが基板の上面に位置するようにサンプルホルダー（図 4.3 青色部分）へサンプルを挿入し、基板を上方向に押し曲げるような構造にした。これは分子分散溶液をナノギャップ電極に滴下しやすくするためである。圧子の微動機構であるピエゾアクチュエータ（piezosystem jena）はピエゾ用ガイド（図 4.3 緑色部分）の中を通っており、側面からルビーボールを介してタングステンばねで押さえ付けられることで位置が固定されている。圧子の粗動機構には装置最上部（図 4.4 (a)）に位置する直進ステッピングモータ（オリエンタルモーター）を用いる。ステッピングモータの動きは直線導入シャフト（図 4.3 オレンジ色部分）を介してピエゾアクチュエータに伝えられる。このシャフトは 965mm の長さがあるため横方向に大きく振動する可能性がある。そのため装置下部においてシャフトの四方から先端に樹脂（stycast）を付けたネジを軽く押さえ付けることによって振動を減衰させ、かつシャフトの位置決めを行っている。なおピエゾアクチュエータとシャフトとの接続部分にはデカップリング機構を設けており、駆動しているシャフトを少し逆方向に動かすとシャフトとピエゾアクチュエータが接触しなくなるようになっている。このデカップリング機構によってピエゾアクチュエータによる微動機構を用いて実験を行う際にシャフトからの振動が伝わらないようにすることが可能である。またプラスチック（PEEK）製の柱を装置の骨格の一部に用いることで室温環境にある装置最上部からの熱リークを最小限に抑えている。

実験の際には上述の主要部分を銅製のチャンバーの中に収めて真空排気を行う。MCBJ は後に説明するガラスデュワーと共に超伝導マグネットのボア径（100 mm）内に収まる必要がある。真空シールに通常用いられるフランジタイプのシール法を用いると上に述べた装置内部の構造のサイズを小さくせざるを得なくなり、ナノギャップ電極の制御の精度を決める支持点間距離も大幅に狭まってしまう。そこで装置側のテーパ部分に断熱真空容器のテーパ部分をはめ込むことによって真空シールを行うことにした。このような構造にすることで 26 mm の支持点間距離を確保することが出来た。この真空シール法は極低温実験で用いられる手法の一つだが、ネジによるシール面の押し付けがないためシール作業には慎重さを必要とする。真空シールを行う際にはテーパ部分に



真空グリスを均一に塗り、均一に塗られたグリスを傷つけないように容器をはめ込み、チャンバー内の気体が排気された後にさらに容器を押し込む。このような作業を行うと温度 4 K においてもヘリウムが容器内にリークしないように真空シールを行うことができる。なお真空排気の際には室温用 MCBJ 装置の場合と同様にロータリーポンプ（ULVAC）およびターボ分子ポンプ（Alcatel）を用いた。

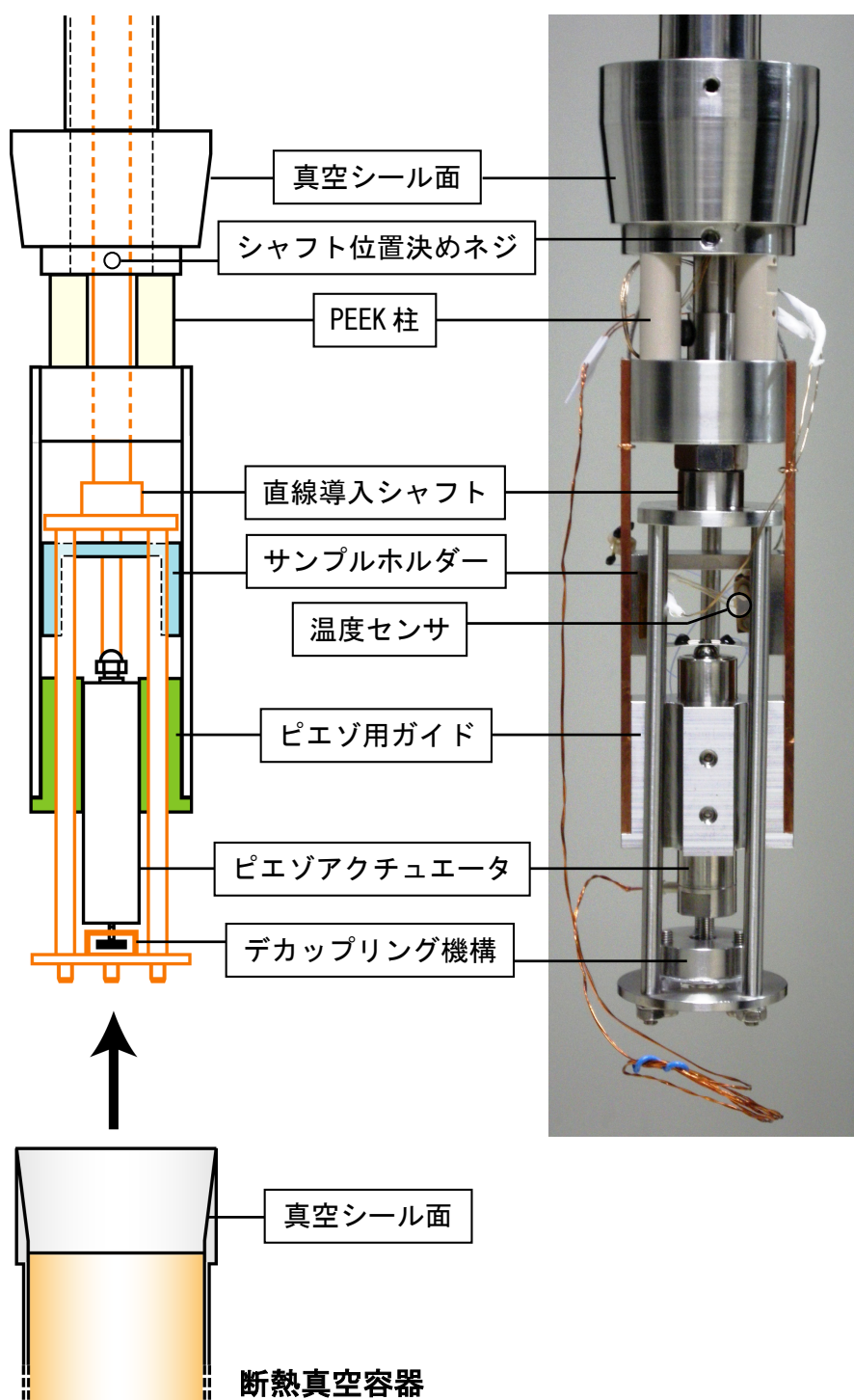


図 4.3 低温・磁場用 MCBJ 装置の模式図（左）および写真（右）

次に極低温・磁場中にて測定を行う際の装置全体の構成について述べる。MCBJ 装置の冷却には図 4.4 (b)のような先絞り型のガラス製デュワーを用いる。これらのガラスデュワーの内面には銀メッキがなされている。これは外部からの輻射熱を反射するためである。内側のデュワーには MCBJ 装置および液体ヘリウム、もしくは液体窒素を入れる。また外側のデュワーには液体窒素を入れるが、これには内側のデュワーの外壁から内壁に向かう輻射熱を外壁の温度を下げることによって減少させる効果がある。磁場を用いた実験を行う場合には図 4.5 に示すように窒素デュワー、ヘリウムデュワー、MCBJ 装置の順番に超伝導マグネット(ジャパンマグネットテクノロジー)のボアに挿入する。断熱セル内はデュワーに挿入する前に真空排気を行っており、1 Torr 未満のヘリウム熱交換ガスが導入されている。なお導入するヘリウムガスはガスピュリファイア (PURERON) を用いて精製している。デュワーに寒剤を入れて装置を冷却した後、ガラスデュワーおよび MCBJ 装置を超伝導マグネットを取り囲む架台 (SUS304 製) の上部から四本のバネ (SUS316 非磁性バネ) で吊るす。これにより床からの振動の流入を防止している。

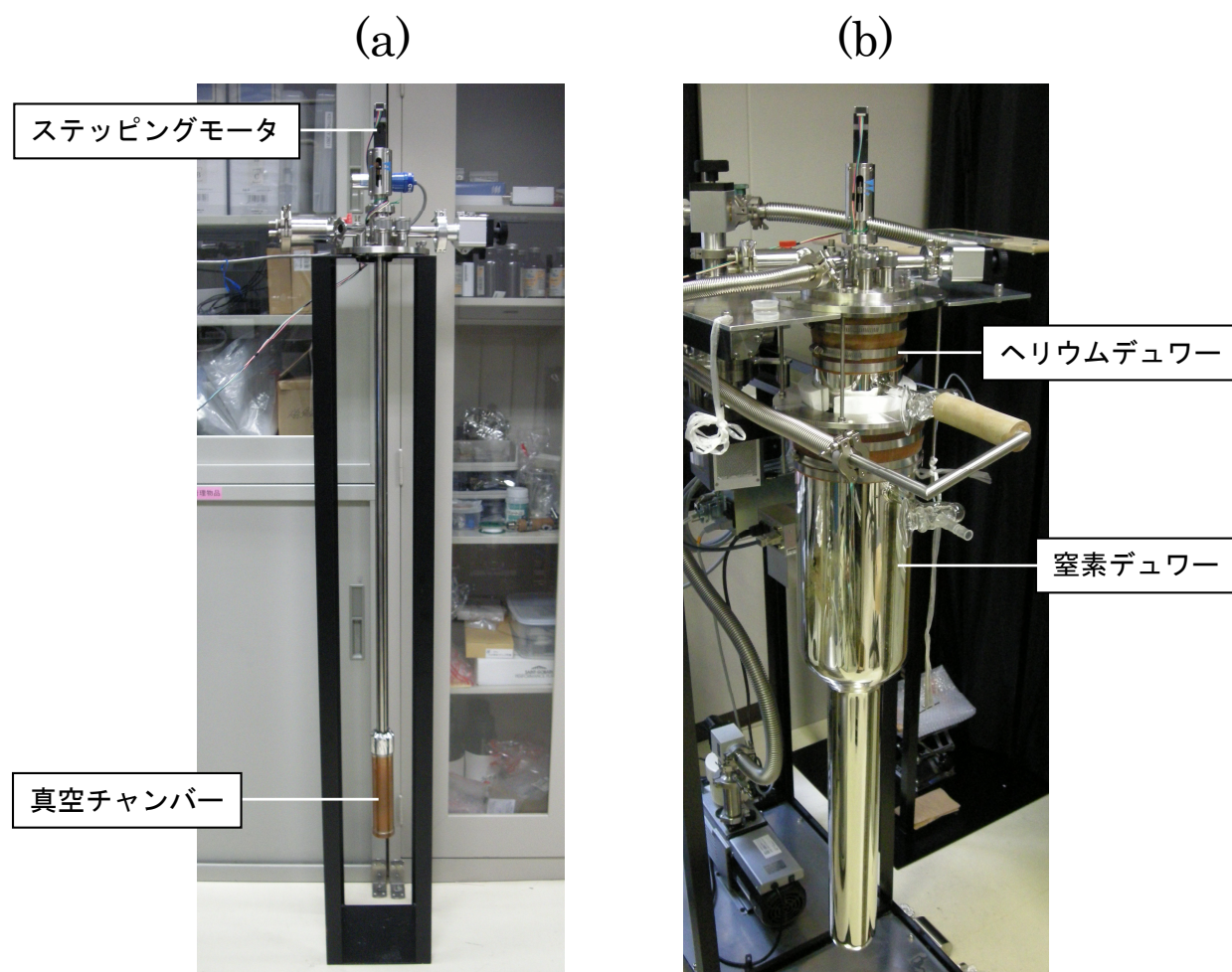


図 4.4 (a) 低温・磁場用 MCBJ 装置全体の写真 (b) ガラスデュワーの写真

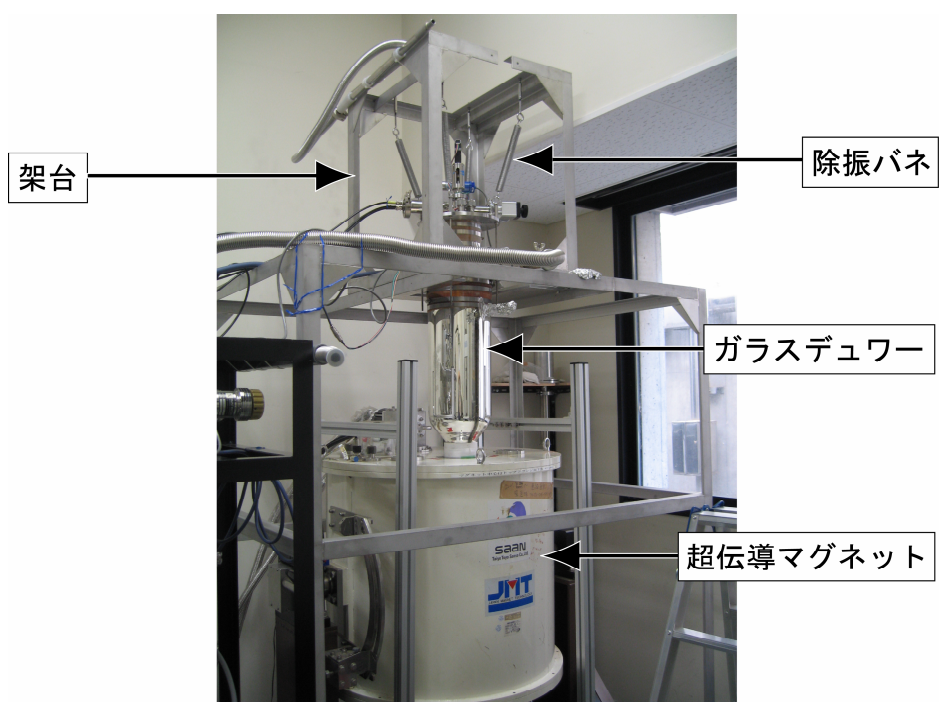
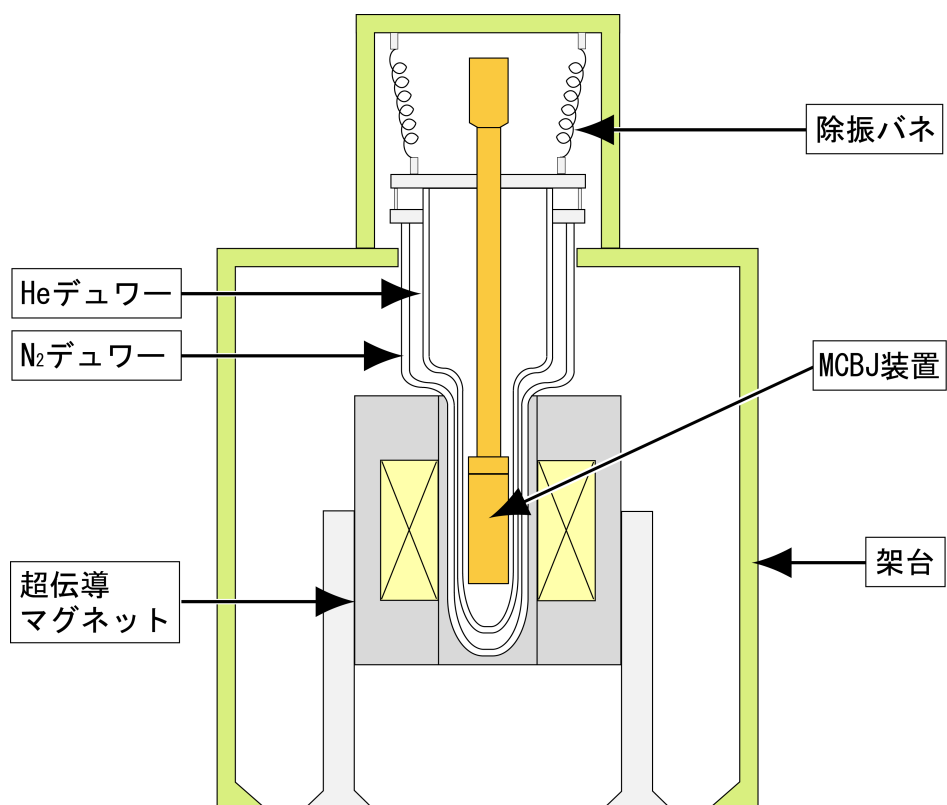


図 4.5 極低温・磁場中にて実験を行う際の装置構成

### 4.3 測定装置

室温での実験に用いた測定回路を図 4.6 (a)に示す。単一分子を通して流れる微小な電流を測定するため、電流値の読み取りには DC 電圧源を内蔵したピコアンメーター KEITHLEY 6487 を用いた。KEITHLEY 6487 は、10 fA の分解能で電流の測定が可能であるため、高抵抗の分子のコンダクタンス測定への応用が可能である。さらにバイアス電圧をスイープする機能を持つため、 $I$ - $V$ 特性の測定にも適した装置である。ピコアンメーターの制御と測定データの取得には GPIB ボード (CONTEC) および Visual Basic プログラムを用いた。

piezoelectric actuator を伸縮させる際には PC から AIO ボード (CONTEC) を用いて出力された電圧を piezoelectric driver (MESS-TEK) によって増幅し、その電圧を piezoelectric actuator に印加した。

また低温・磁場中での実験に用いた測定回路を図 4.6 (b)に示す。電流値の読み取りにはソースメーター KEITHLEY 2635 を用いた。KEITHLEY 2635 は 6487 と同様 DC 電圧源を内蔵しており、電流測定の最小分解能は 1 fA である。低温用 MCBJ 装置ではこのソースメーターと piezoelectric actuator に加えて、粗動機構のステッピングモーターも PC で制御している。また極低温での温度計測にはセルノックス薄膜抵抗センサ (Lakeshore) を用いている。この温度センサは磁場による抵抗値の変化が少なく、磁場中での温度計測に適している。専用の温度モニターでセンサの抵抗を四端子計測することにより試料近傍の温度を確認する。

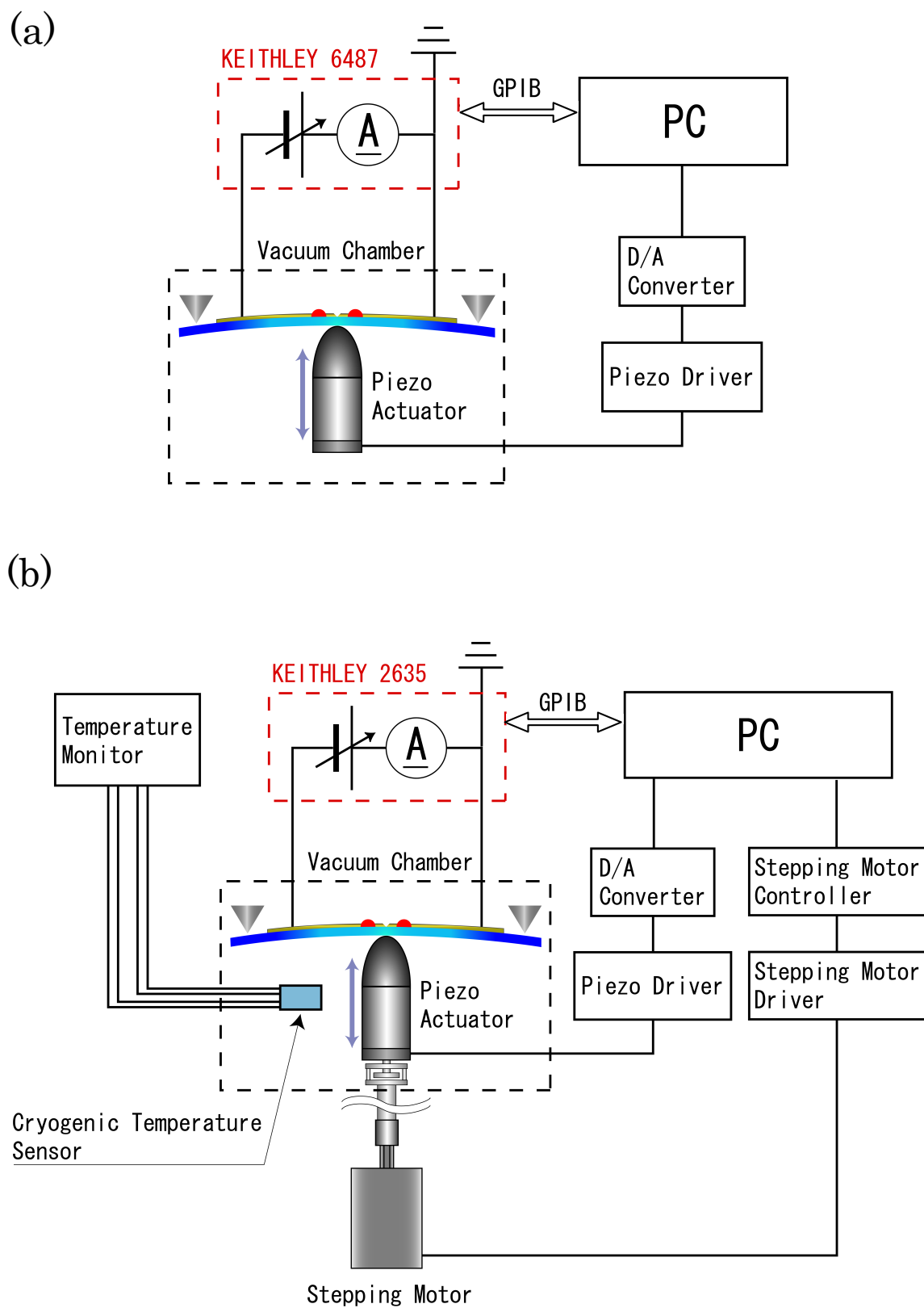


図 4.6 (a)室温での実験に用いた測定回路、および (b)低温・磁場中での実験に用いた測定回路の模式図。

## 4.4 MCBJ サンプル

MCBJ 試料の写真を図 4.7 に示す。弾性基板には  $25\mu\text{m}$  厚のポリイミドを被覆した厚さ  $200\mu\text{m}$  のステンレス薄板を用いている。ただし室温での実験に用いたステンレスは磁性を有していたため、低温・磁場中での実験には非磁性ステンレス SUS316 を用いた。弾性基板の大きさは、室温での実験に用いたものは幅  $8\text{ mm}$ 、長さ  $50\text{ mm}$  であり、低温・磁場中での実験に用いたものは幅  $8\text{ mm}$ 、長さ  $30\text{ mm}$  である。また電極となるワイヤーには室温での実験では Au 線（純度  $99.95\%$ ）、低温・磁場中での実験では Ni 線（ $99\%$ ）を用いた。いずれのワイヤーも直径は  $0.3\text{ mm}$ 、長さは  $10\text{ mm}$  である。

はじめにワイヤーの中央部にナイフカッティングによりノッチを入れ、ノッチ部を基板の中央になるように置いた状態で接着剤を用いてワイヤーを基板に固定する。ほとんどの実験ではエポキシ系接着剤（STYCAST 2850FT, 硬化剤 #9）を用いているが、第 6 章で述べる新規分子ワイヤーのコンダクタンス測定の際にはシリコーン接着剤を用いている場合がある。第 3 章で述べたように、2 つの接着点の間隔は電極の変位縮小率を決める重要な因子である。このため最初接着剤をある程度互いに離れた位置に塗布し、その後接着剤が完全に硬化する前に光学顕微鏡でノッチ付近を見ながら接着剤を掻き寄せて、慎重に接着剤間の距離を縮めてゆく。最終的に間隔は  $0.2\text{ mm}$  程度になるようにする（図 4.7 参照）。その後リード線を Au 線に銀ペーストで接着する。

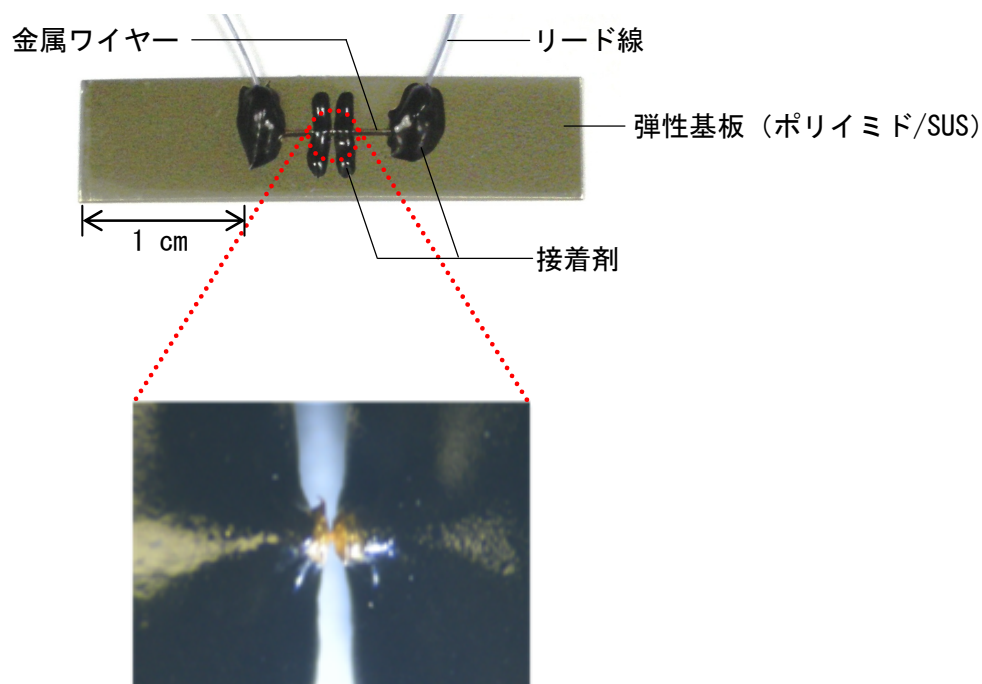


図 4.7 MCBJ 試料の全体図(上図)、および光学顕微鏡によるノッチ部分の拡大図(下図)





# 第 5 章 Au/BPY/Au 単分子接合の電子伝導特性

## 5.1 研究背景

第 1 章で述べたように、単分子デバイスの実現のための第一のステップとして金属電極間に一個の分子が架橋した単分子接合の基礎特性を解明することが急務となっている。ナノサイズの素子の電子物性を知るための有用な手法として、素子の電流・電圧( $I$ - $V$ )特性の測定が挙げられる。ナノテクノロジー分野の研究においては、 $I$ - $V$ 分光分析により極めて微小な構造の電子状態に関する知見を得ることができることがよく知られている。また  $I$ - $V$ 特性の測定から素子が高バイアス域においてどれくらいの電流を流すことができるかといった応用上重要な情報も得ることができる。したがって単分子接合の  $I$ - $V$ 特性を明らかにすることは基礎・応用の両面で重要であると考えられるが、これまでの単分子接合に関する研究の多くは 0.1 V 以下の低バイアス域の電気伝導度に関するものであり、 $I$ - $V$ 特性が実験的に明らかになっている単分子接合はごく少数にとどまっている。

### 5.1.1 Au/BDT/Au 単分子接合の $I$ - $V$ 特性

まず本研究と関わりの深い研究として、以前に行った Au/1,4-ベンゼンジチオール (BDT)/Au 単分子接合の  $I$ - $V$  特性に関する研究[1]についてその結果を簡単に述べる。BDT (図 5.1 (a)) は単分子エレクトロニクス分野において理論・実験の両面から最も多くの研究が行われている分子であるが、実験手法により得られる単分子コンダクタンスの値が  $5 \times 10^{-5} G_0 \sim 0.1 G_0$  と大きくばらつくことが問題となっていた[2-9]。第 1 章で述べたようにこのような測定結果のばらつきは形成されやすい分子・電極結合形状が測定手法により異なることに起因するのではないかと推測されてきたが、同一の実験手法を用いて異なる形状の接合の電気伝導特性を調べた研究は報告されていなかった。そこで以前の研究では MCBJ 法によって Au/BDT/Au 単分子接合を作製し、電極間距離を変化させることによって異なるコンダクタンス状態、すなわち異なる形状の接合を同一のサンプルで実現し、各々の状態の  $I$ - $V$ 特性の測定を行った。その結果得られた結論は主に以下の三点である。



1. これまでに Au/BDT/Au 単分子接合のコンダクタンスの測定結果として報告されている  $0.1 G_0$ ,  $0.01 G_0$ ,  $0.005 G_0$  の三種類のコンダクタンス状態における  $I$ - $V$ 特性 (図 5.1 (b), (c), (d)) には原点 (0 V) 付近にギャップが存在しなかった。このことは分子と電極の電子状態の混成が大きく接合の透過関数  $T(E)$  が電極のフェルミレベル ( $E_F$ ) において有限の値を持っていることを示唆している。またいずれの  $I$ - $V$ 特性も原点に対して対称な形をしていた。このことからこれらのコンダクタンス状態では分子の左右で電極との結合の強さに大きな違いはないことが明らかになった。

2. 一方  $0.005 G_0$  よりも低いコンダクタンス状態では  $I$ - $V$ 特性が原点に対して非対称となる場合があり、 $0.005 G_0$  以下の低コンダクタンス状態においては片側の Au-S 結合が弱くなった架橋状態が形成され得ることが明らかになった。

3. また得られた  $I$ - $V$ 曲線から求められた微分コンダクタンス曲線は図 5.2 (a)に示すように  $\pm 1$  V の範囲でほぼ放物線状となっており、高バイアス域において飽和する様子は見られなかった。この結果は分子のエネルギー準位に由来する接合の  $T(E)$  のピークが  $E_F$  から  $\pm 0.5$  eV 以上離れていることを示唆している。このことは得られた  $I$ - $V$ 特性および微分コンダクタンス曲線を 2.2.2 で述べた Landauer の式(2.16)に当てはめて考えることにより得られる結論であるが、このことについては 5.5 でより詳しく議論する。

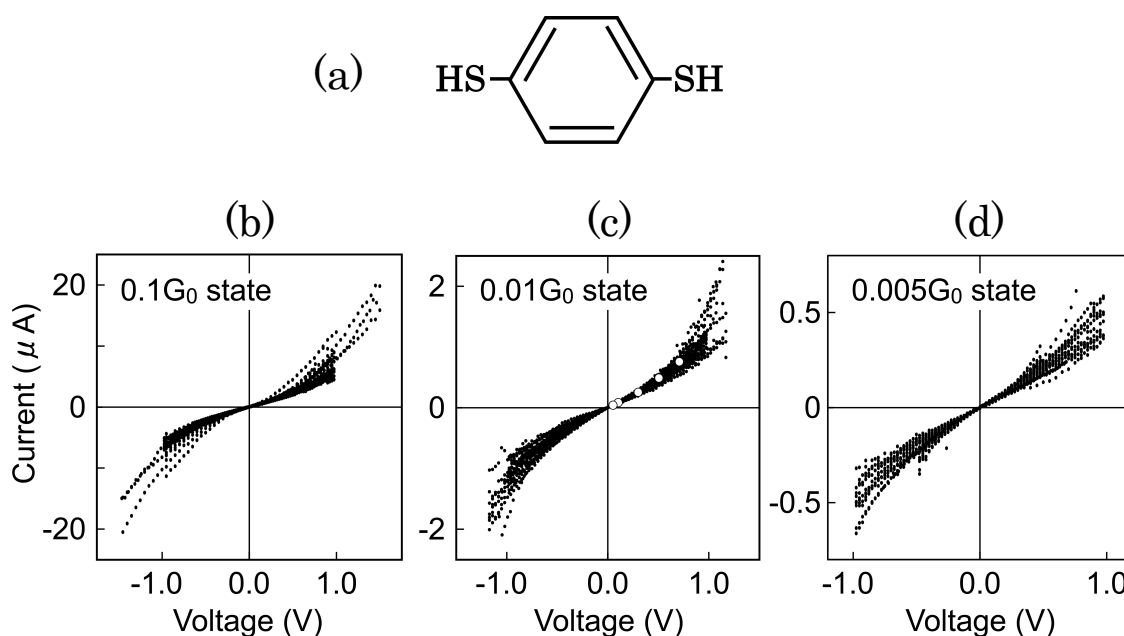


図 5.1 (a) BDT の分子構造、および(b), (c), (d) Au/BDT/Au 単分子接合の  $0.1 G_0$ ,  $0.01 G_0$ ,  $0.005 G_0$  のコンダクタンス状態における  $I$ - $V$ 特性の測定結果。なお(c)にプロットされている白丸は Xiao ら [3] によって得られた  $I$ - $V$ 特性の測定結果である。

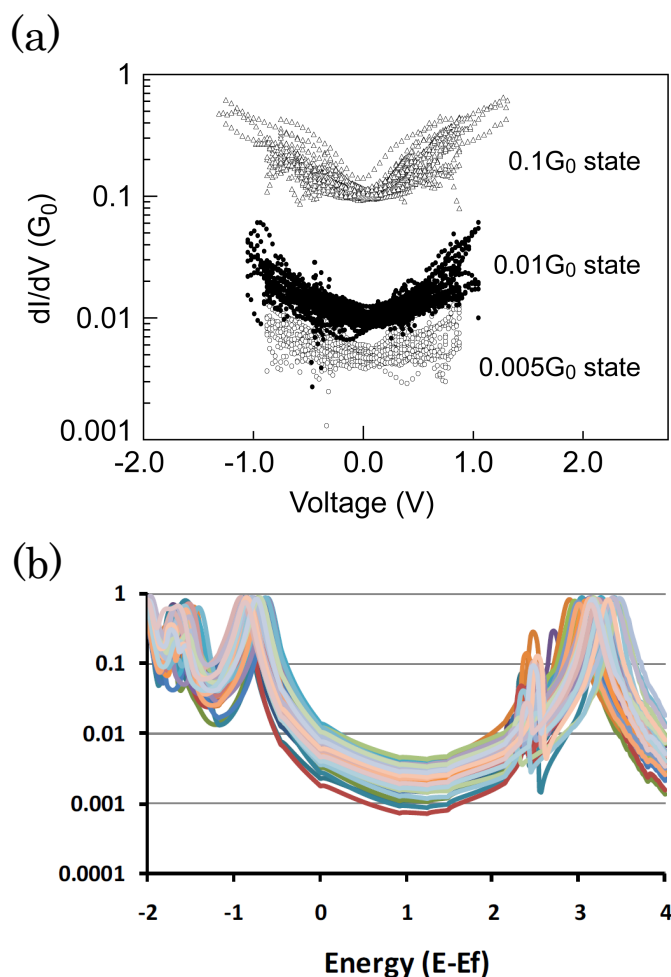


図 5.2 (a) Au/BDT/Au 単分子接合の 0.1  $G_0$ 、0.01  $G_0$ 、0.005  $G_0$  のコンダクタンス状態における微分コンダクタンス曲線 (b) Andrews ら [10] によって計算された 50 種類の異なる形状の Au/BDT/Au 単分子接合の  $T(E)$

なお図 5.2 (a)からも明らかなように 0.1  $G_0$ 、0.01  $G_0$ 、0.005  $G_0$  の三種類のコンダクタンス状態における微分コンダクタンス曲線はほぼ同じ形状であり、このことはこれらの状態における接合の  $T(E)$  が相似形であることを示唆している。その理由を実験的に解明するには至らなかったが、Andrews ら [10] によって最近報告された様々な形状の接合の  $T(E)$  を比較した理論計算の結果 (図 5.2 (b)) も相似形であり、得られた微分コンダクタンスの特徴は彼らの結果とはよく一致するものであった。このように接合の  $I$ - $V$  特性を調べることで、低バイアスにおけるコンダクタンスの測定のみでは得られない接合形状や接合の電子状態に関する様々な情報を得ることができる。

### 5.1.2 4,4' -ビピリジン (BPY) について

BPY は図 5.3 に示すようにピリジンの二量体であり、ビフェニルの両端の二つの炭素原子が窒素原子に置換された構造を持つ。ピリジンは窒素元素の非共役電子対によって Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir といった種々の金属と結合することが古くから知られている[11]。またピリジン/金属結合周辺の電気化学ポテンシャルを変化させることによってピリジンの金属への親和性の強さのコントロールが可能なことも明らかになっている[12]。このような特徴を有していることからピリジンは nm サイズの材料やデバイスにおいて重要な構成要素となる可能性を有しており、実際に近年では金属・ピリジン結合を骨格として利用した nm サイズの三次元構造体の構築に関する研究も行われている[13]。それゆえピリジンは単分子デバイスを構成する上でも様々な電極金属との結合が可能なアンカー部位として期待されるほか、電気化学ポテンシャルを制御することによって動作する単分子スイッチ素子[14]への応用も期待される。このように単分子デバイスの構成要素として有力な候補であるピリジンを有する分子の中でも、BPY は最も単純な構造の分子ワイヤーであり、その電子物性を解明することはピリジンを含むより複雑な構造の分子デバイスの特性を理解する際の基礎となりうると考えられる。そこで本研究では以前の研究で用いた MCBJ による単分子接合の作製および  $I$ - $V$ 特性の測定の手法を用いて Au/BPY/Au 単分子接合の  $I$ - $V$ 特性を測定し、得られた結果から接合の電子物性、具体的には電子の透過スペクトルを明らかにすることを目的とした。



図 5.3 BPY 分子の構造式

### 5.1.3 Au/BPY/Au 単分子接合に関するこれまでの研究

Au/BPY/Au 単分子接合の電気伝導特性に関する実験は Xu と Tao[12]によって初めて行われた。彼らは第 3 章で述べた STM-BJ 法を用いて分子溶液中にて Au 探針と Au 基板の接触・破断を繰り返し、その過程で形成される単分子接合のコンダクタンスを測定した。彼らはコンダクタンスヒストグラムを作成することによって Au/BPY/Au 単分子接合のコンダクタンスが  $0.01 G_0$  であることを統計的に明らかにしたと報告している。

Xu らの報告の後、同様に STM-BJ 法を用いた溶液中での実験が数例報告されているが、各々の報告では異なった結果が得られている。Hashimoto ら[15]による実験では BPY 単分子のコンダクタンスは  $0.01 G_0$  と求められ、これは Xu らが得た結果とよく一致している。それに対し Zhou ら[16]は BPY が  $4.7 \times 10^{-3} G_0$  および  $0.59 \times 10^{-3} G_0$  の二種類のコンダクタンス状態を有するという結果を報告している。さらにごく最近 Quek ら[17]はさらに低い値を BPY 単分子のコンダクタンスとして報告している。彼らは BPY 単分子が  $1.6 \times 10^{-4} G_0$  と  $6 \times 10^{-4} G_0$  の二種類のコンダクタンス値をとるという実験結果を得た。また彼らは接合のコンダクタンスに関する理論計算も行っており、上記の二種類のコンダクタンス状態の違いは電極間に架橋した分子の傾きの大きさの違いによるものであると推測している。以上のように BPY 単分子のコンダクタンスについてはまだ異なる研究者間の一致が見られていない。

一方 Au/BPY/Au 単分子接合の理論計算については、実験よりもはるかに多くの研究結果が報告されている[18-30]。まずゼロバイアス付近におけるコンダクタンスについては、数例の  $0.3 G_0$  以上の報告値[20, 25]があるものの多くの報告値[18, 19, 21, 23, 30]がおおよそ  $0.005 G_0 \sim 0.04 G_0$  に分布している。またより広いバイアス域における  $T(E)$  の形状に関しては、 $E_F$  の最も近くに位置するピークは BPY 分子の LUMO 準位に起因したものであり、そのピークが接合の高い電気伝導に寄与しているという点で多くの研究結果は一致している。但しそのピークの  $E_F$  に対する位置はそれぞれの計算手法や仮定した電極の形状等によって大きく異なっている。具体的にはピークの位置が  $E_F$  にほぼ一致するという結果[20, 25]や  $E_F$  から  $0.1 \sim 0.5$  eV ほど離れているという結果[23, 24]、またそれ以上に離れているという結果[26]など様々である。そのため  $T(E)$  から得られる  $I$ - $V$  特性についても図 5.4 に示すように上に凸となる計算結果、および下に凸となる計算結果の両方が報告されている。さらに同じ計算手法を用いた場合にも電極間距離[22, 23, 26, 27]や電極間に架橋した分子の傾き[17]、電極への分子の吸着サイト[20, 21, 23, 28]などの接合形状によって  $I$ - $V$  特性が大きく変わる可能性があることも報告されている。

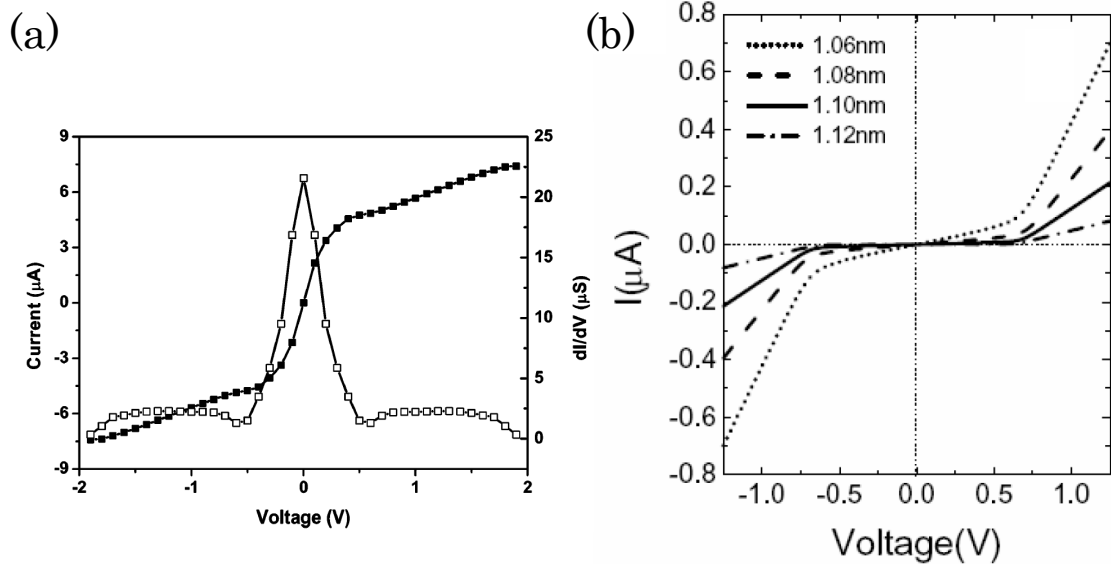


図 5.4 Au/BPY/Au 単分子接合の  $I$ - $V$  特性の理論計算結果の例 (a)  $\pm 1$  V の範囲で上に凸な  $I$ - $V$  特性の例 [25] (b)  $\pm 1$  V の範囲で下に凸な  $I$ - $V$  特性の例 [26]

このようにこれまでの Au/BPY/Au 単分子接合の理論計算の報告では様々な形状の  $T(E)$  および  $I$ - $V$  特性が予想されている。しかしながら接合の  $I$ - $V$  特性は実験的には殆ど明らかになっていない。前述の Xu ら [12] による STM-BJ 法を用いた研究では接合のコンダクタンスとともに  $I$ - $V$  特性も求められているが、その  $I$ - $V$  特性は異なるバイアス電圧下で得られたコンダクタンスヒストグラムのピークの位置から間接的に求められたものである。そのため  $0$  V  $\sim$   $0.7$  V の範囲の  $I$ - $V$  特性はわずか 4 点から成るものである。 $I$ - $V$  特性が接合の形状に非常に敏感な可能性が理論計算によっても指摘されていることを考えると、より詳細な接合の  $I$ - $V$  特性を明らかにするためには  $I$ - $V$  特性の直接観測が必要であると言える。

## 5.2 実験方法

Au/BPY/Au 接合の作製は第4章で述べた室温仕様の MCBJ 装置を用いて以下の手順で行った。まず図 5.5 (a), (b)のようにマイクロメーターを用いた粗動機構により Au ワイヤのノッチ部を引き離すことでナノギャップ電極を作製し、電極を濃度 0.5 mM の BPY (東京化成) 分散溶液に浸す。溶媒にはエタノール (和光純薬工業、純度 99.5% or 99.8%) を用いた。このとき分子は N 原子の非共有電子対によって Au 表面に自発的に吸着する[17]。なおこのとき電極のギャップ間隔は BPY 分子の長さよりも大きくしてあるため、図 5.5 (c)に示すように分子は電極間に架橋せずに片側の電極にのみ吸着する。その後すぐに装置を真空チャンバーに移して  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下にまで排気する。この作業は Au 電極表面に BPY で覆われていない部分を十分に残しておくためである。MCBJ 法では一方の電極に結合している分子が両方の電極に結合して単分子架橋を形成するため、他方の電極表面に N が結合できる清浄表面が残されている必要がある[31]。Au 電極表面全体が分子膜で覆われている場合、単分子架橋ではなく、分子同士の横方向の重なりによって電子伝導が生じると予想される[32]。

チャンバー内に Ar ガスを導入した後、接合に 0.1 V のバイアス電圧を印加した状態で電極間距離をゆっくりと狭めていく。すると図 5.5 (d)のように分子と片側の電極が化学的に結合し、Au/BPY/Au 単分子接合が形成されることが期待される。

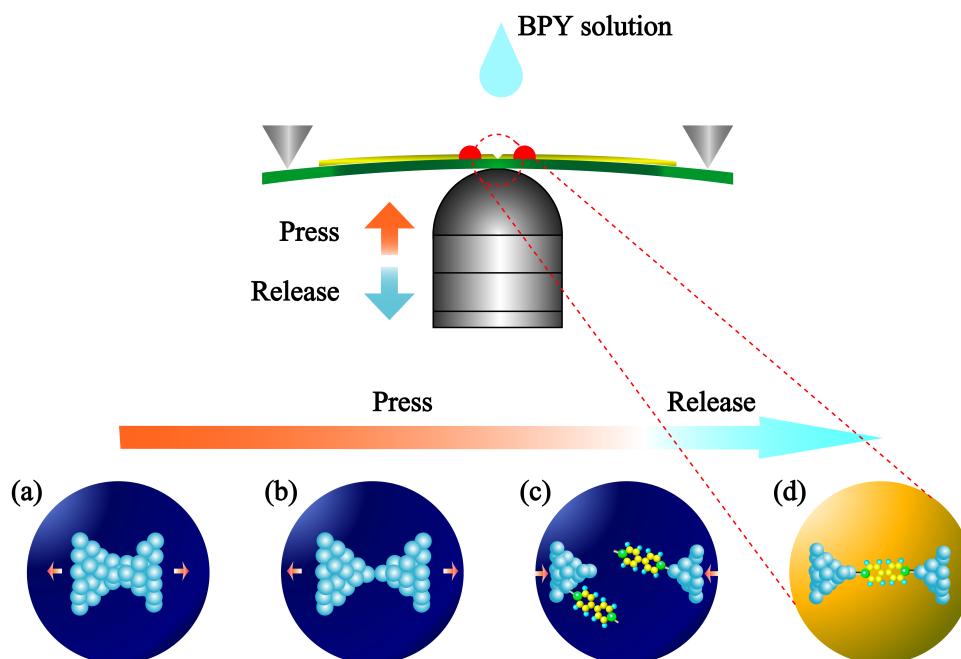


図 5.5 MCBJ 法を用いた Au/BPY/Au 単分子接合の作製手順

### 5.3 Au/BPY/Au 単分子接合のコンダクタンス測定

まず前節で述べたような方法によって Au/BPY/Au 単分子接合の形成が可能かどうかを確かめるために、低バイアス域における BPY 単分子のコンダクタンス測定を行った。具体的にはバイアス電圧 0.1 V を印加した状態で電極の接近・引き離しを繰り返しながら、ピコアンメータ（第 4 章 4.3 参照）を用いてコンダクタンスの時間変化（コンダクタンストレース）を記録した。電極の接近の際に電極同士が衝突してしまうと分子が吸着した電極表面が破壊されて分子が架橋されなくなることが、以前に行った Au/BDT/Au 単分子接合に関する実験[1]によって明らかになっている。そのため電極の接近・引き離しは 0 G<sub>0</sub> ~ 0.1 G<sub>0</sub> の範囲で行うことにした。この電極接近の上限値は Au-Au 接合のコンダクタンスよりも低く、かつ大抵の単分子接合を形成するのに十分な大きさである。電極の接近および引き離しを 300 回程度繰り返した後、得られたコンダクタンストレースから単分子コンダクタンスを統計的に評価した。なおヒストグラムを作成するにはトレースの選択や除外は特に行っていない。

まず対照実験として、前節で述べた実験手順において BPY 分子を含まない溶媒（エタノール）のみを電極に滴下した場合の実験結果を図 5.6 に示す。電極の接近時に得られたコンダクタンストレースは図 5.6 (a) のような指数関数的なコンダクタンス変化を示すものがほとんどであり、測定したトレースを積算して作成したコンダクタンスヒストグラム（図 5.6 (b)）にはいずれの位置にもピークは見られなかった。電極間距離の変化に伴うコンダクタンスの指数関数的な変化は Au 電極間のトンネル電流を示すものと考えられ、図 5.6 に示したトレースおよびヒストグラムは単分子コンダクタンスの測定に悪影響を及ぼすようなコンタミネーション等が電極間に存在しないことを示している。

一方電極に BPY 分散溶液を付着した場合には、単純な指数関数的変化とは異なる構造を有するトレースが多く観測された。典型的なトレース例を図 5.7 (a) に示す。電極の接近に伴うコンダクタンスの変化を追うと、はじめのうちはコンダクタンスは指数関数的に増加しているがある時点で断続的に変化し、コンダクタンスがほぼ一定になる状態（プラトー）が現れていることが分かる。これらのトレースと類似したトレースは他のグループによって行われた Au/BPY/Au 接合のコンダクタンス測定[12, 15-17]においても観測されており、トレースに観測されるプラトーは電極間に単一の BPY 分子が架橋したことを示していると考えられている。そのため本研究において観測された図 5.7 (a) のようなプラトーは Au/BPY/Au 単分子接合が形成されたことを示していると推測される。

得られたトレースを積算して作成したコンダクタンスヒストグラムを図 5.7 (b) に示

す。ヒストグラムには約  $0.01 G_0$  の位置にブロードなピークが観測され、図 5.7 (a) のようなプラトーが  $0.01 G_0$  の位置に最も頻繁に現れることが明らかになった。第 3 章でも述べたように、このような  $1 G_0$  以下のコンダクタンス域において観測されるピークは単分子接合のコンダクタンス値を示していると考えられる。即ち図 5.7 (b) のヒストグラムは Au/BPY/Au 単分子接合のコンダクタンスが  $0.01 G_0$  であることを示している。なお約  $0.02 G_0$  の位置にもわずかにピークらしき構造が見られるが、これは電極間に 2 個の BPY 分子が並列に架橋した状態に対応していると考えられる。

この測定により得られた結果は 5.1.3 で述べた Xu ら[12]及び Hashimoto ら[15]による報告とよく一致している。一方得られたヒストグラムの  $1 \times 10^{-3} G_0$  以下の領域にはピークは観測されなかった。このことは本研究では Zhou ら[16]および Quek ら[17]が観測したより低いコンダクタンス状態には単分子が安定に架橋されなかったことを示している。しかしながら Quek らによる理論計算では、電極の軸方向に対する分子の傾きが大きくなるほど Au/BPY/Au 接合のコンダクタンスは大きくなり、分子の傾きによっては本研究で得られた単分子コンダクタンス  $0.01 G_0$  に達する可能性が示唆されている。彼らの理論計算による推測が正しいと仮定した場合、本研究では分子が傾いた状態で電極間に架橋した接合が頻繁に形成されていることになるが、安定な接合形状が実験手法や実験環境によって異なる理由については未だ不明である。



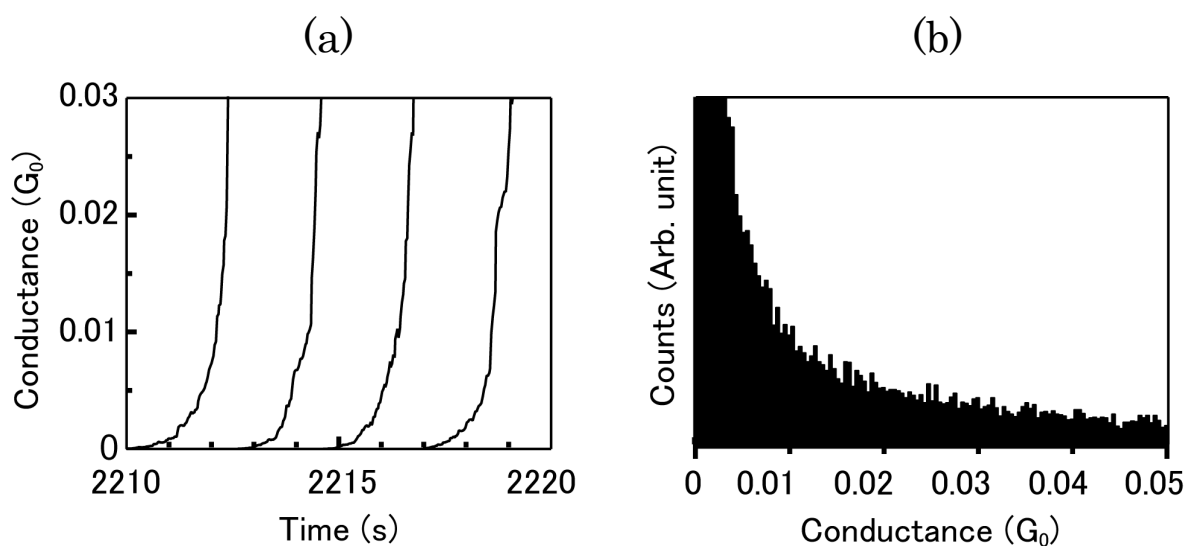


図 5.6 電極にエタノールのみを滴下した場合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 362 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

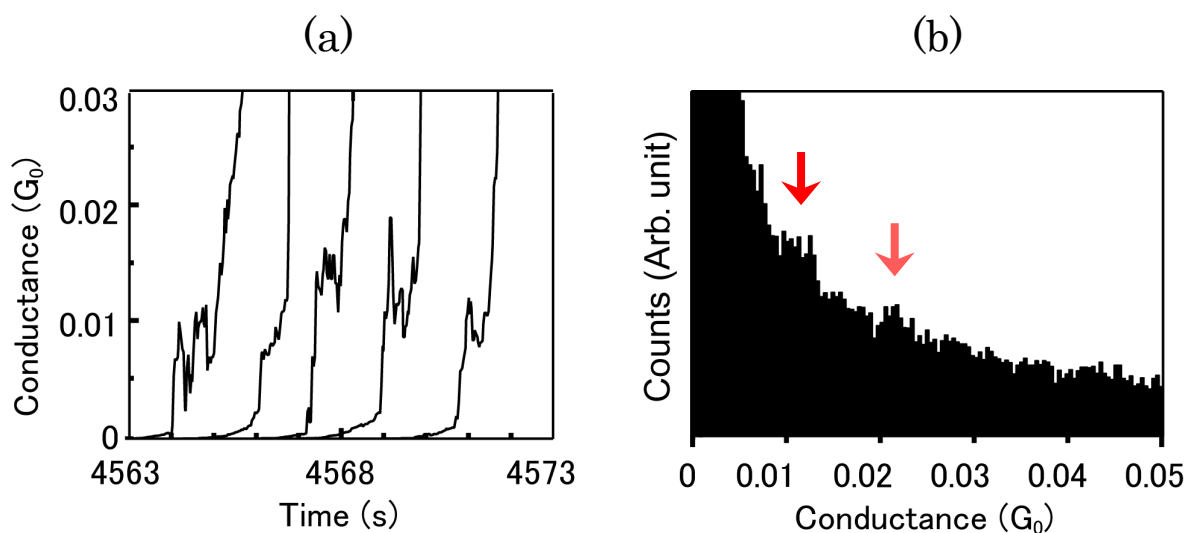


図 5.7 Au/BPY/Au 接合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 343 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

## 5.4 Au/BPY/Au 単分子接合の $I$ - $V$ 特性

次に個々の接合の  $I$ - $V$ 特性の測定によって得られた結果について述べる。 $I$ - $V$ 特性の測定は以下の手順で行った。まずコンダクタンス測定によって求められた BPY 単分子コンダクタンスである  $0.01 G_0$  の位置にプラトーが現れた時に電極の接近を停止し、電極間距離を固定する。すると接合は単分子が架橋した状態で数秒間保持される。その間にバイアス電圧を  $0$  から  $\pm V_{\text{MAX}}$  までスイープさせて  $I$ - $V$ 特性を測定する。その後再びバイアス電圧を  $0.1 \text{ V}$  に戻し、接合のコンダクタンス値を確認する。以前行った Au/BDT/Au 接合の電気伝導特性に関する研究[1]において、 $I$ - $V$ 特性の測定中に接合が異なるコンダクタンス状態へ移ってしまうと接合の正しい  $I$ - $V$  特性が得られないことが明らかになっている。そこで以前の研究の際と同様に、測定の前後でコンダクタンスの変化が  $\pm 20 \%$  以下であった場合のみを接合の正しい  $I$ - $V$  特性が測定されたものとした。Au/BPY/Au 接合の場合そのような安定した測定を行うことができる  $V_{\text{MAX}}$  の値は殆どの場合  $0.5 \text{ V}$  程度であった。なお以前に行った研究[1, 33]では、Au/BDT/Au 接合が破壊されるバイアス電圧はおよそ  $1.5 \text{ V}$  あること、また安定に  $I$ - $V$ 特性の測定が行える  $V_{\text{MAX}}$  の値は Au/BPY/Au 接合の場合よりも高く  $\pm 1.0 \text{ V}$  程度であることが明らかになっている。このような BDT と BPY のバイアス電圧に対する耐久性の違いは電極とアンカー部位との結合強さの違いに起因するものであると考えられる。AFM を用いた単分子接合の引っ張り試験の報告[34]では、Au-S 結合の引っ張り強度は  $1.5 \text{ nN}$  であるのに対し、Au-N 結合の引っ張り強度は  $0.8 \text{ nN}$  と求められている。すなわち Au-S 結合よりも Au-N 結合のほうが弱いことが示されており、これは本研究で見られた BDT と BPY のバイアス電圧に対する耐久性の違いとよく一致している。

上記のような方法により測定された 70 データの  $I$ - $V$ 曲線を図 5.8 に示す。得られた  $I$ - $V$ 曲線はいずれも原点付近では直線的であり、ゼロバイアスにおけるコンダクタンスはおよそ  $0.01 G_0$  である。一方高バイアス域における  $I$ - $V$ 特性は大まかに二つのタイプ (Type A, B とする) に分けることができた。Type A は図 5.8 (a)に示すように非線形性が殆どないほぼ直線的な  $I$ - $V$ 特性であり、一方 Type B は図 5.8 (b)に示すようにおよそ  $\pm 0.3 \text{ V}$  以降から急激に電流が立ち上がるような  $I$ - $V$  特性である。実験中には Au/BPY/Au 接合を作製して  $I$ - $V$ 特性を測定した後いったん電極を引き離し、再び電極を接近させて新しい接合を作製しその  $I$ - $V$  特性を測定するということを繰り返しているが、得られる  $I$ - $V$ 特性のタイプは新しい接合を作製するたびに不規則に入れ替わった。例えばあるサンプルでは Type A の  $I$ - $V$ 特性を示す接合が 5 回連続で作製され、その後 type B を示す接合が 10 回連続で作製された。また他のサンプルでは接合を作製するたびに観測される  $I$ - $V$ 特性のタイプが B-A-B の順に入れ替わる場合もあった。

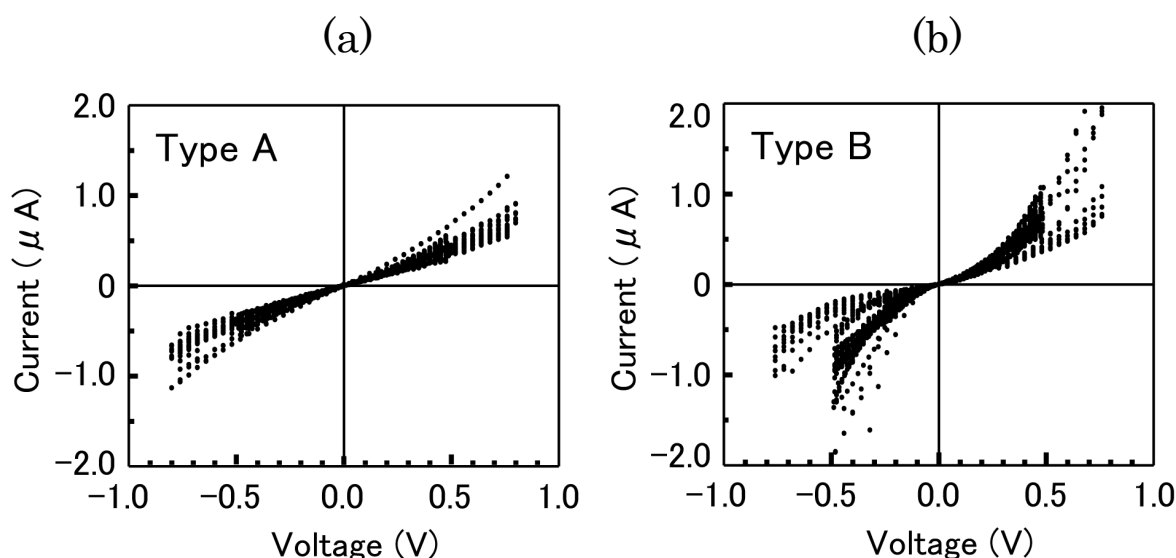


図 5.8 Au/BPY/Au 接合にて得られた 2 タイプの  $I$ - $V$  特性 (a) ほぼ直線的な  $I$ - $V$  特性 (Type A) (b) 非線形な  $I$ - $V$  特性 (Type B)

Type A と Type B のどちらが正しい  $I$ - $V$  特性を示しているかを調べるために、最初のコンダクタンスのジャンプで  $0.01 G_0$  のプラトー状態に達した場合に限定して  $I$ - $V$  特性を行った。このような場合には 2 個以上の分子が電極間に架橋している可能性が低く、最も理想的な単分子架橋状態が実現されていると思われる。測定時のコンダクタンストレースおよび得られた  $I$ - $V$  特性をそれぞれ図 5.9 (a), (b) に示す。図 5.9 (b) に黒い点で示した  $I$ - $V$  特性は図 5.9 (a) のコンダクタンストレースに灰色で示した時間帯に測定されたものである。6 回連続で測定されたこれらの  $I$ - $V$  曲線の形状はほぼ一致しており、いずれも高バイアス域において電流が非線形に立ち上がる type B の  $I$ - $V$  特性であることが分かる。このことから Type B がより理想的な単分子架橋状態での  $I$ - $V$  特性を示すものであると考えられ、以降では Type B の  $I$ - $V$  特性についてより詳細に議論する。

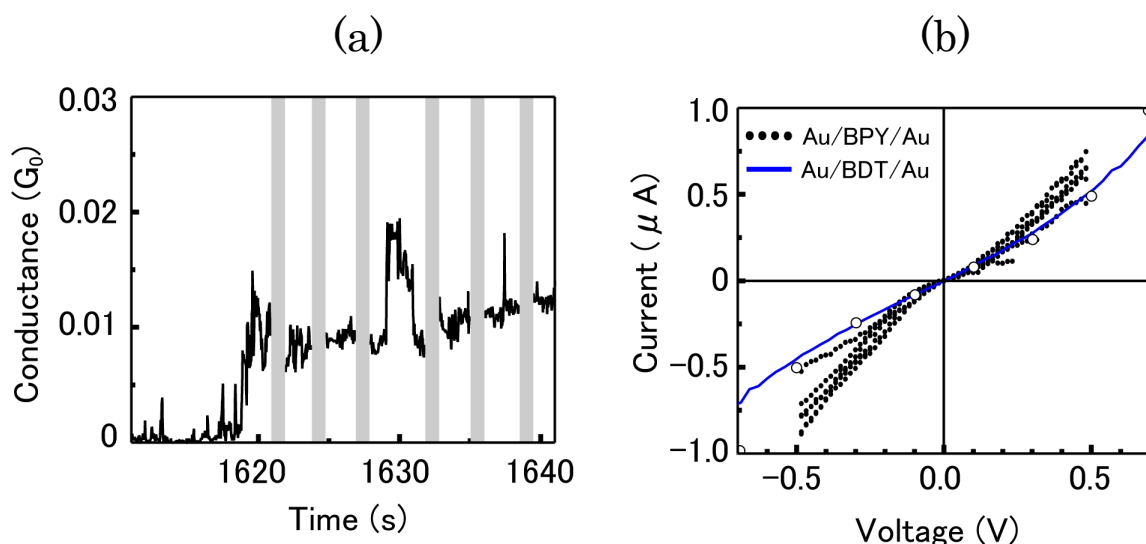


図 5.9 (a)  $0.01 G_0$  にプラトーが現れた際に行った  $I$ - $V$  特性の測定の様子。灰色の領域は  $I$ - $V$  特性の測定を行った時間帯を表す。(b) (a) の測定にて得られた  $I$ - $V$  特性。白丸は Xu ら [12] によって測定された Au/BPY/Au 単分子接合の  $I$ - $V$  特性を、また青線は以前の研究にて得られた Au/BDT/Au 単分子接合の  $0.01 G_0$  状態における  $I$ - $V$  特性を示している。

5.1.3 で述べたように、これまでに Au/BPY/Au 接合の  $I$ - $V$  特性を実験的に求めた例は Xu ら [12] による報告のみである。彼らは複数のバイアス電圧下で Au/BPY/Au 接合を多数回作製し、各々のコンダクタンスヒストグラムにて観測されたピークの位置をバイアス電圧に対してプロットすることで  $I$ - $V$  特性を求めている。そのような方法によって得られた  $I$ - $V$  特性 (図 5.9 (b)、白丸) と本研究で得られた  $I$ - $V$  特性を比較すると、本研究で得られた  $I$ - $V$  特性の方が急峻な立ち上がりを示していることがわかる。一方同グループは上に述べたような方法によって Au/BDT/Au 接合の  $I$ - $V$  特性も求めているが [3]、その  $I$ - $V$  特性と我々の以前の研究により得られた Au/BDT/Au 接合の  $I$ - $V$  特性は、図 5.1 (c) に示すようによく一致している。そのため本研究で得られた  $I$ - $V$  特性と Xu らによって得られた  $I$ - $V$  特性の不一致は実験手法による相違とは言えない。現時点ではこのような実験結果の違いの原因については不明である。

また図 5.9 (b) では本研究にて得られた  $I$ - $V$  特性と以前の研究にて得られた Au/BDT/Au 接合の  $0.01 G_0$  状態における  $I$ - $V$  特性との比較も行っている。いずれの  $I$ - $V$  特性もおよそ  $\pm 0.3 \text{ V}$  の範囲ではほぼ同じ傾きを有しているが、より高いバイアス域に

においては Au/BPY/Au 接合の  $I$ - $V$  特性のほうが急峻な立ち上がりを示していることが分かる。これは高バイアス域においては Au/BPY/Au 接合の方が Au/BDT/Au 接合よりもより多くの電流を流すことが出来ることを意味している。この違いをより定量的に評価するために、両接合の  $I$ - $V$  特性の 0.5 V における電流値の比較を行った。Au/BDT/Au 接合および Au/BPY/Au 接合の 0.5 V における電流値のヒストグラムを図 5.10 に示す。Au/BDT/Au 接合の電流値の分布は 0.4  $\mu$ A 付近に集中しているのに対し、Au/BPY/Au 接合の場合の電流値は 0.3  $\mu$ A から 1.1  $\mu$ A に幅広く分布しており、特に 0.8  $\mu$ A に最も多く分布している。Au/BDT/Au 接合よりも Au/BPY/Au 接合のほう電流値のばらつきが大きくなる理由については不明であるものの、高バイアス域において Au/BPY/Au 接合の電流値の方が Au/BDT/Au 接合の電流値よりも大きいという傾向は図 5.10 から明らかである。

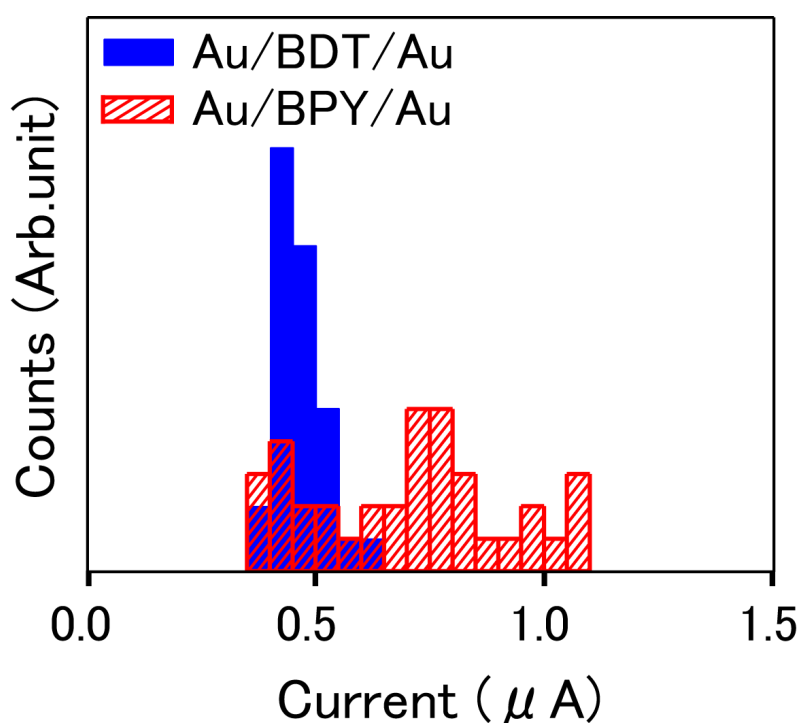


図 5.10 Au/BDT/Au 接合および Au/BPY/Au 接合の 0.5 V における電流値のヒストグラム

## 5.5 接合の電子状態についての考察

第2章でも述べたようにBDTやBPYのような $\pi$ 共役性分子を用いた単分子接合では分子の電子状態を介した電子輸送が行われ、接合の $I$ - $V$ 特性は $T(E)$ によって決定されると考えられる。 $I$ - $V$ 特性と $T(E)$ との関係を図5.11に模式的に示す。まず図5.11(a)の黒線で示すように $T(E)$ のピークが電極の $E_F$ を中心とする幅 $\alpha$  eVの範囲(色の付いた領域)の外側に位置している場合、 $0\text{ V} \sim \pm \alpha\text{ V}$ の範囲の $I$ - $V$ 特性は図5.11(b)の黒線で示すように下に凸となる。一方 $T(E)$ のピークが図5.11(a)の緑線で示すように $\pm \alpha/2$  eVの範囲内に位置している場合、 $I$ - $V$ 特性には図5.11(b)の緑線で示すようにバイアス電圧の増加に伴う電流の飽和が見られると考えられる。このように $I$ - $V$ 特性から接合の $T(E)$ における分子のエネルギー準位に起因したピークの位置を推測することができる。

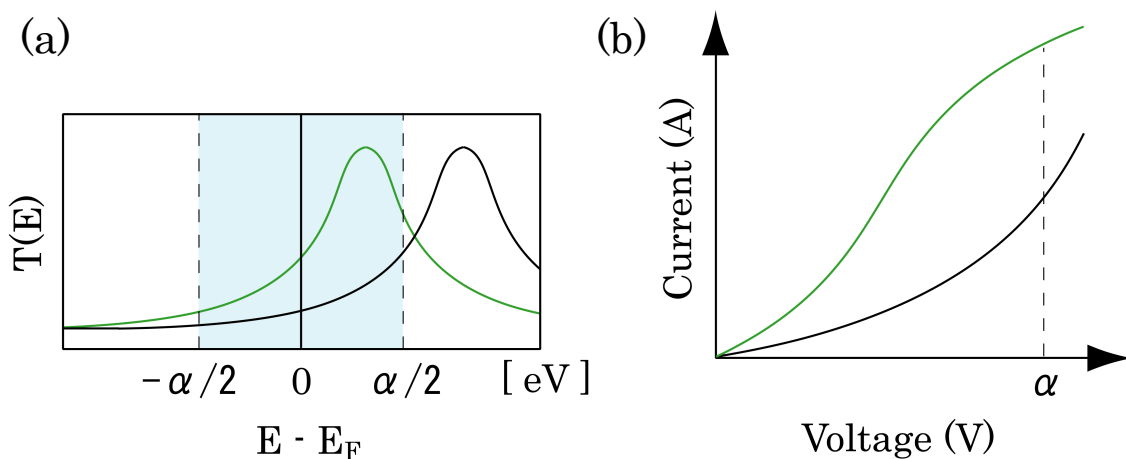


図 5.11 単分子接合の  $T(E)$  と  $I$ - $V$  特性の関係を表す模式図

そこで本研究により得られた $I$ - $V$ 特性からAu/BPY/Au接合の $T(E)$ について考察を行う。まずいずれの $I$ - $V$ 曲線においても $\pm 0.5\text{ V}$ の範囲ではバイアス電圧の増加に伴い非線形な電流の立ち上がりが見られる。一方図5.11(b)の緑線のような上に凸となる部分はいずれの $I$ - $V$ 特性にも見られなかった。このことは $T(E)$ のピークは $E_F$ よりも $\pm 0.25\text{ eV}$ 以上離れていることを示唆している。一方以前の研究により得られたAu/BDT/Au接合の $I$ - $V$ 特性は、図5.1に示すように $\pm 1\text{ V}$ の範囲で下に凸である。このことから $T(E)$ のピークは $E_F$ から $\pm 0.5\text{ eV}$ 以上離れていると考えられる。さらに図5.10に示したようにAu/BPY/Au接合の $I$ - $V$ 特性はAu/BDT/Au接合の $I$ - $V$ 特性よりも電流の立ち

上がり大きい。このことから図 5.12 のように Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$  のピークは Au/BDT/Au 接合のそれよりも  $E_F$  に近い位置にあることが推測される。

このことについて理論計算の報告との比較を行う。Au/BDT/Au 接合および Au/BPY/Au 接合の電子状態に関する理論計算は多数報告されているが、それらはいずれもどちらかの接合のみを扱ったものである。それぞれの報告では計算手法や仮定している電極形状が異なるため計算結果は大きく異なる。そのため Au/BDT/Au 接合および Au/BPY/Au 接合の電子状態の違いについての議論は、異なるグループの計算結果を用いて行うことはできない。しかしごく最近、同一の計算手法を用いて Au/BDT/Au 接合と Au/BPY/Au 接合に関する理論計算を行った報告が Strange ら[30]によってなされた。彼らの計算によると、Au/BDT/Au 接合の  $T(E)$  (図 5.13 (a)) には  $E_F$  からおよそ 1 eV 離れた位置にピークが見られる。それに対し Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$  (図 5.13 (b)) には  $E_F$  からおよそ 0.5 eV 以内の距離にピークが存在する。すなわち Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$  のピークは Au/BDT/Au 接合のそれよりも  $E_F$  に近い位置にあり、これは実験結果から推測される Au/BDT/Au 接合と Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$  の違いとよく一致していると言える。

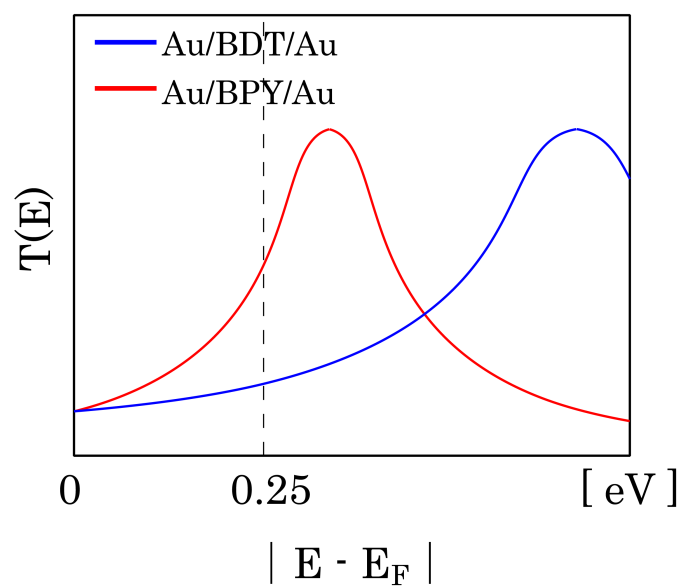


図 5.12  $I$ - $V$ 特性の測定結果から推測される Au/BDT/Au 接合と Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$ の違い

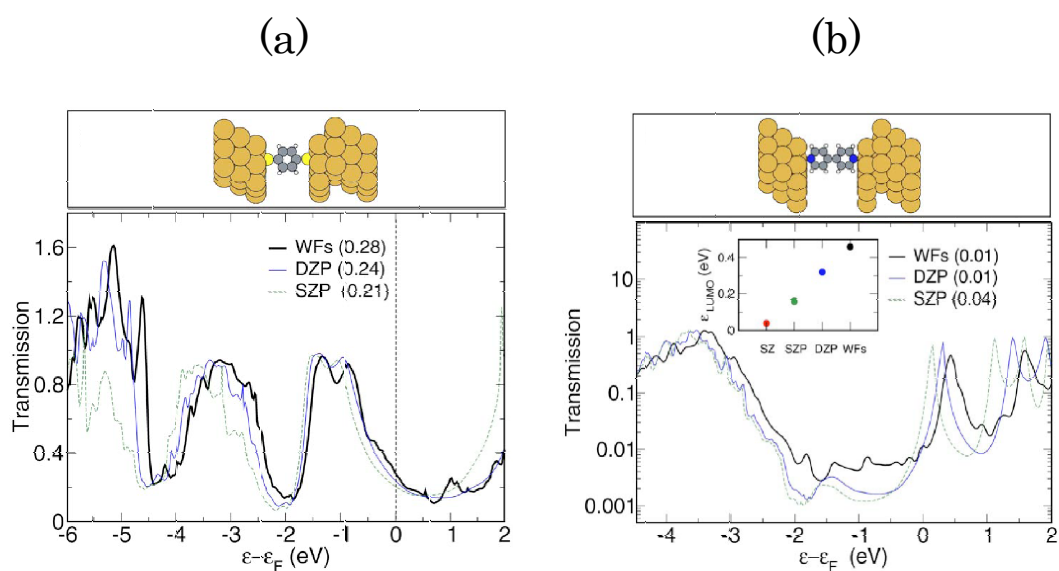


図 5.13 Strange ら[30] が理論計算によって求めた(a) Au/BDT/Au 接合および (b)Au/BPY/Au 接合の  $T(E)$



## 参考文献

- [1] K. Horiguchi, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Nanotechnology* **20**, 025204 (2009).
- [2] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [3] X. Y. Xiao, B. Q. Xu, and N. J. Tao, *Nano Lett.* **4**, 267 (2004).
- [4] S. Ghosh, H. Halimun, A. K. Mahapatro, J. Choi, S. Lodha, and D. Janes, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233509 (2005).
- [5] J. Ulrich, D. Esrail, W. Pontius, L. Venkataraman, D. Millar, and L. H. Doerr, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2462 (2006).
- [6] M. Tsutsui, Y. Teramae, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163111 (2006).
- [7] M. Tsutsui, Y. Teramae, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 029903 (2008).
- [8] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053110 (2007).
- [9] E. Lortscher, H. B. Weber, and H. Riel, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176807 (2007).
- [10] D. Q. Andrews, R. P. Van Duyne, and M. A. Ratner, *Nano Lett.* **8**, 1120 (2008).
- [11] C. M. Mate, G. A. Somorjai, H. W. K. Tom, X. D. Zhu, and Y. R. Shen, *J. Chem. Phys.* **88**, 441 (1988).
- [12] B. Q. Xu and N. J. J. Tao, *Science* **301**, 1221 (2003).
- [13] K. Uemura, Y. Kumamoto, and S. Kitagawa, *Chemistry-a European Journal* **14**, 9565 (2008).
- [14] S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. Gonzalez, C. Schonenberger, M. Calame, and M. Mayor, *J. Org. Chem.* **72**, 8337 (2007).

- [15] K. Hashimoto, M. Kiguchi, T. Konishi, and K. Murakoshi, *Trans. Mater. Res. Soc. JPN* **33**, 181 (2008).
- [16] X. S. Zhou, Z. B. Chen, S. H. Liu, S. Jin, L. Liu, H. M. Zhang, Z. X. Xie, Y. B. Jiang, and B. W. Mao, *J. Phys. Chem. C* **112**, 3935 (2008).
- [17] S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, and L. Venkataraman, *Nature Nanotechnology* **4**, 230 (2009).
- [18] T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* **121**, 8050 (2004).
- [19] A. J. Perez-Jimenez, *J Phys. Chem. B* **109**, 10052 (2005).
- [20] Y. B. Hu, Y. Zhu, H. J. Gao, and H. Guo, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156803 (2005).
- [21] R. Stadler, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **72**, 251401 (2005).
- [22] R. Stadler and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **74**, 161405 (2006).
- [23] X. J. Wu, Q. X. Li, J. Huang, and J. L. Yang, *J. Chem. Phys.* **123**, 184712 (2005).
- [24] Q. X. Lia, X. J. Wu, J. Huang, and J. L. Yang, *Ultramicroscopy* **105**, 293 (2005).
- [25] Z. Y. Li and D. S. Kosov, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9893 (2006).
- [26] Z.-L. Li, B. Zou, C.-K. Wang, and Y. Luo, *J. Phys.* **29**, 110 (2006).
- [27] Z. L. Li, B. Zou, C. K. Wang, and Y. Luo, *Phys. Rev. B* **73**, 075326 (2006).
- [28] S. M. Hou, J. Ning, Z. Y. Shen, X. Y. Zhao, and Z. Q. Xue, *Chem. Phys.* **327**, 1 (2006).
- [29] R. Li, S. M. Hou, J. X. Zhang, Z. K. Qian, Z. Y. Shen, and X. Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* **125**, 194113 (2006).
- [30] M. Strange, I. S. Kristensen, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *J. Chem. Phys.* **128**, 114714 (2008).
- [31] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. von Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002).

- [32] E. G. Emberly and G. Kirczenow, Phys. Rev. B **64**, 235412 (2001).
- [33] Y. Teramae, K. Horiguchi, S. Hashimoto, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, Appl. Phys. Lett. **93**, 083121 (2008).
- [34] B. Q. Xu, X. Y. Xiao, and N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc. **125**, 16164 (2003).

## 第 6 章 新規分子ワイヤーの電子伝導特性

前章の研究では既存の分子を用いた単分子接合の詳細な基礎特性を明らかにした。一方単一分子を用いたデバイスの構築を目指す上では新しい機能、あるいは従来よりも優れた特性を有する単分子接合の探索も必要である。これまでに様々な分子の電気伝導特性、特に低バイアス域でのコンダクタンスが調べられてきたが、理論計算や有機合成の分野で提案されている分子には未だ特性が実験的に明らかになっていないものも多い。そこで本研究では首都大学東京・無機化学研究室の杉浦教授に合成して頂いた新規分子（ポルフィリン）、および新規アンカー部位（カルコゲノアミド）の特性評価を行った。

### 6.1 ポルフィリンを用いた分子ワイヤーの電気伝導特性

#### 6.1.1 ポルフィリンについて

ポルフィリンは図 6.1 のように四つのピロール環が四つのメチン基と交互に結合した環状の化合物であり、11 本の二重結合による  $\pi$  電子が分子全体に広がった  $\pi$  共役系として知られている。またポルフィリンという名称はこの環状構造に様々な置換基が付いた誘導体の総称としても用いられる。

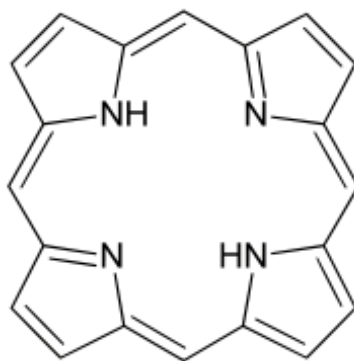


図 6.1 ポルフィリン環の構造

ポルフィリンは植物の光合成において中心的な役割をなすクロロフィルや、生体内でのヘモグロビン、ビタミン B<sub>12</sub>、カタラーゼなどの基本骨格となっている。このようにポルフィリンが自然界において多くの重要な役割を担っていることには、ポルフィリンが他の分子にはない特異な性質を有することが関係している。具体的には可視領域での

強い光吸収や蛍光特性を示すことや、中心の N 原子が Fe や Mg をはじめとする多くの元素と安定な錯体を形成することなどが挙げられる。現在ではこのようなポルフィリンの性質を利用した光学材料・有機発光材料、電子材料、医療用色素などの様々な機能性材料に向けた研究開発が活発に行われている。

分子エレクトロニクス分野においても上記のようなポルフィリンの性質は有用であると考えられる。例えばポルフィリンを用いた分子ワイヤーは分子全体に非局在化した  $\pi$  電子により高い伝導度が得られることが期待される[1]。また中心の N 原子が種々の元素と結合することにより多様なデバイス特性が得られることも理論的に予想されている。Girard ら[2]はポルフィリンの N 原子が持つ H 原子の数を変化させることによりポルフィリン分子ワイヤーの伝導度が変化することを理論的に示し、電気化学ポテンシアルによって制御が可能な単分子スイッチ素子を提案している。また Xu ら[3]はポルフィリン環に金属が配位すると接合のコンダクタンスが減少すること、また配位する金属元素種によって減少の大きさが異なることを予想している。

このようにポルフィリンを用いた分子ワイヤーの電気伝導特性についてはいくつかの理論計算結果が報告されているものの、金属電極間にポルフィリン誘導体分子を架橋した実験例は非常に少ない。Kang ら[4]は電子ビームリソグラフィによって作製した電極を用いて数十個のポルフィリンが図 6.2 (a)のように直列に繋がったポルフィリンアレイの電気伝導特性の測定を行い、得られた伝導度の分子長および温度依存性からポルフィリンアレイの伝導機構がホッピング機構(第2章参照)であると推測している。また Noguchi ら[5, 6]は EBJ (第3章参照)によって作製した電極を用いて図 6.2 (b)のようなポルフィリン分子ワイヤーの電気伝導特性の測定を行っている。彼らの実験ではサンプルによって電界電子放出による Fowler-Nordheim トンネリングや単電子トンネリング(第2章参照)など異なる伝導機構が観測されている。

第3章で述べたように上記の手法では電極間に架橋する分子の数を制御することはできず、いずれの報告においても単分子コンダクタンスの評価は行われていない。そこで本研究では単一のポルフィリン分子ワイヤーの伝導度を明らかにすることを目的とした。

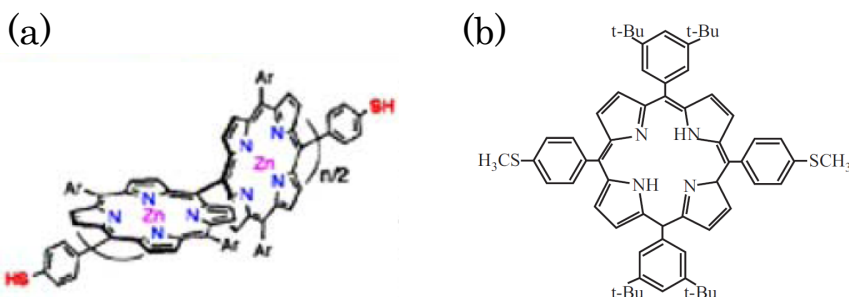


図 6.2 (a) Kang ら[4]による研究にて用いられたポルフィリンアレイ (b) Noguchi ら[5]による研究にて用いられたポルフィリン分子ワイヤー

### 6.1.2 BMTP-2H のコンダクタンス測定

本研究ではまず、図 6.3 に示すようなポルフィリン環の両側にアンカー部位としてチオール基を付加した分子ワイヤー (BMTP-2H と呼ぶ) のコンダクタンス測定を行った。実験は室温用 MCBJ 装置を用いて第 5 章で述べた BPY 単分子のコンダクタンス測定とほぼ同じ方法で行った。まず Au ワイヤの破断によって作製したナノギャップ電極に 1 mM の BMTP-2H の分散溶液を滴下する。溶媒にはジクロロメタン (関東化学、純度 99.0 %) を用いた。真空排気によって溶液を蒸発させた後、装置を Ar ガスで置換する。その後バイアス電圧 0.1 V を印加した状態で  $0\text{ G}_0 \sim 0.1\text{ G}_0$  の範囲で電極の接近・引き離しを繰り返しながら接合のコンダクタンスの時間変化を測定した。

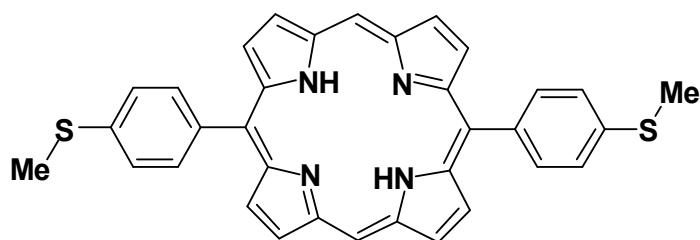


図 6.3 BMTP-2H 分子の構造式

測定により得られた結果を図 6.4 に示す。コンダクタンストレースには  $0.01\text{ G}_0$  オーダーのコンダクタンスを示すプラトーは観測されず、ヒストグラムにもピークは観測されなかった。またトレースおよびヒストグラムのより低いコンダクタンス域を拡大したものを図 6.5 に示す。本研究で使用したピコアンメータの電流測定レンジでは  $1 \times 10^{-5}\text{ G}_0$  オーダーのピークまで観測が可能であるが、いずれのコンダクタンス域のヒストグラムにもピークは観測されなかった。

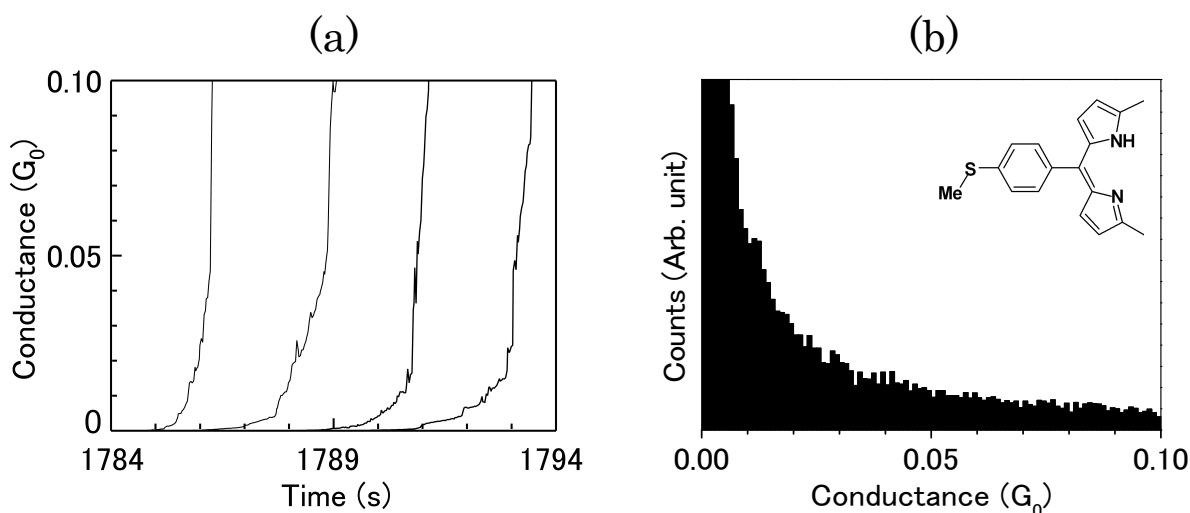


図 6.4 Au/BMTP-2H/Au 接合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 211 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

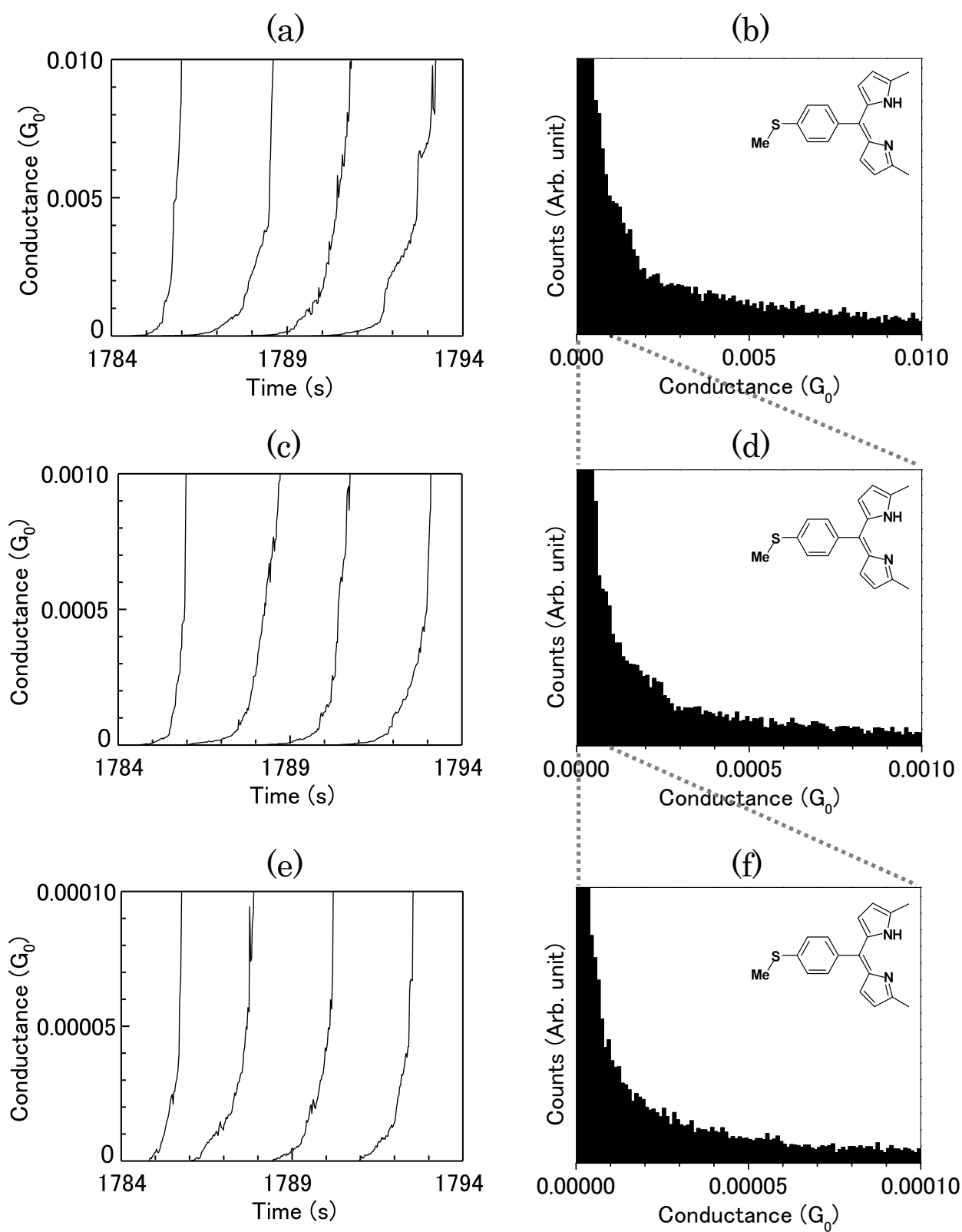


図 6.5 図 6.4 に示したデータの低コンダクタンス域を拡大したコンダクタンストレースおよびヒストグラム。(a), (b)は  $1 \times 10^{-3} G_0$  オーダー、(c), (d)は  $1 \times 10^{-4} G_0$  オーダー、(e), (f)は  $1 \times 10^{-5} G_0$  オーダーのトレースおよびヒストグラムを示している。

### 6.1.3 測定結果についての考察

BMTP-2H のコンダクタンス測定にて得られたヒストグラムにピークが観測されなかった原因として、1) 分子が電極間に架橋していなかったこと、あるいは 2) 分子の伝導度がコンダクタンス測定を行った範囲よりも低かったことが考えられる。

まず 1) の可能性について述べる。図 6.3 に示すように BMTP-2H の末端のチオール基にはメチル基が結合している。このメチル基は保護基と呼ばれるもので、チオール基の酸化を防ぐ役割を果たしている。単分子接合を作製する際に保護基が付いた分子を用いている報告は数例あるが[7, 8]、それらの報告では主にアセチル基がチオールの保護基として用いられている。Au 電極に分子分散溶液を滴下するとアセチル基は離脱しチオール基が Au 電極に結合する。ただしその反応速度は分子の末端にアセチル基がない場合よりも緩やかである[7]。一方、メチル基によって保護されたチオール基を有する分子は自己組織化単分子膜に関する実験での使用例はあるものの、単分子接合を作製する際に用いられた例は見られない。そのため本研究のように溶液を数分のうちに蒸発させてしまう条件における BMTP-2H と Au 電極の結合のしやすさについては不明であり、そもそも分子が架橋していなかったという可能性がコンダクタンスヒストグラムに明瞭なピークが現れなかった理由の一つとして挙げられる。

次に 2) の可能性について述べる。BMTP-2H のチオール基は一個のベンゼン環を介してポルフィリンと結合しているが、このベンゼン環はポルフィリンとの立体障害によりポルフィリンに対しておよそ  $61^\circ$  傾いている。 $\pi$  結合を形成する p 軌道は図 6.6 に示すようにベンゼンおよびポルフィリンの分子面に対して垂直に伸びているため、分子面同士が同一平面状にない場合には p 軌道の重なりが小さくなり、 $\pi$  共役が途切れてしまう。すなわち Au/BMTP-2H/Au 接合ではベンゼン環とポルフィリン環とのねじれによって本来得られるはずの伝導度が得られていない可能性がある。

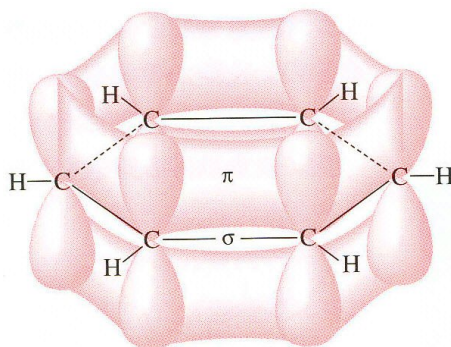


図 6.6 ベンゼン環の p 軌道 [9]



#### 6.1.4 DAP-AM および TPP-AM のコンダクタンス測定

6.1.3 に述べた二つの可能性を考慮して構造の改良を行った分子ワイヤー (DAP-AM) を図 6.7 (a) に示す。この分子の BMTP-2H との相違点は以下の二点ある。まず単分子接合を確実に形成するために、アンカー部位がアミノ基に変更されている。アミノ基は大気中で酸化されないために保護基を必要とせず、Au-N 結合を利用して単分子接合の形成が可能なことも複数の実験によって明らかになっている。さらに DAP-AM ではポルフィリンとベンゼン環とがアセチレンを介して連結されている。このような構造ではベンゼン環とポルフィリン環との立体反発がないため平面構造が最も安定な状態となる。そのため DAP-AM では  $\pi$  共役が分子全体に広がっており、BMTP-2H よりも高い伝導度を示すことが期待される。

そこでこの DAP-AM 分子、および BMTP-2H と同様に  $\pi$  共役系が分子内で途切れている TPP-AM 分子 (図 6.7 (b)) のコンダクタンス測定を行った。実験にはトルエン (和光純薬工業、純度 99.8 %) に 0.1 mM の分子を分散させた溶液を使用した。その他の実験条件および実験手順は BMTP-2H のコンダクタンス測定の際と同じである。

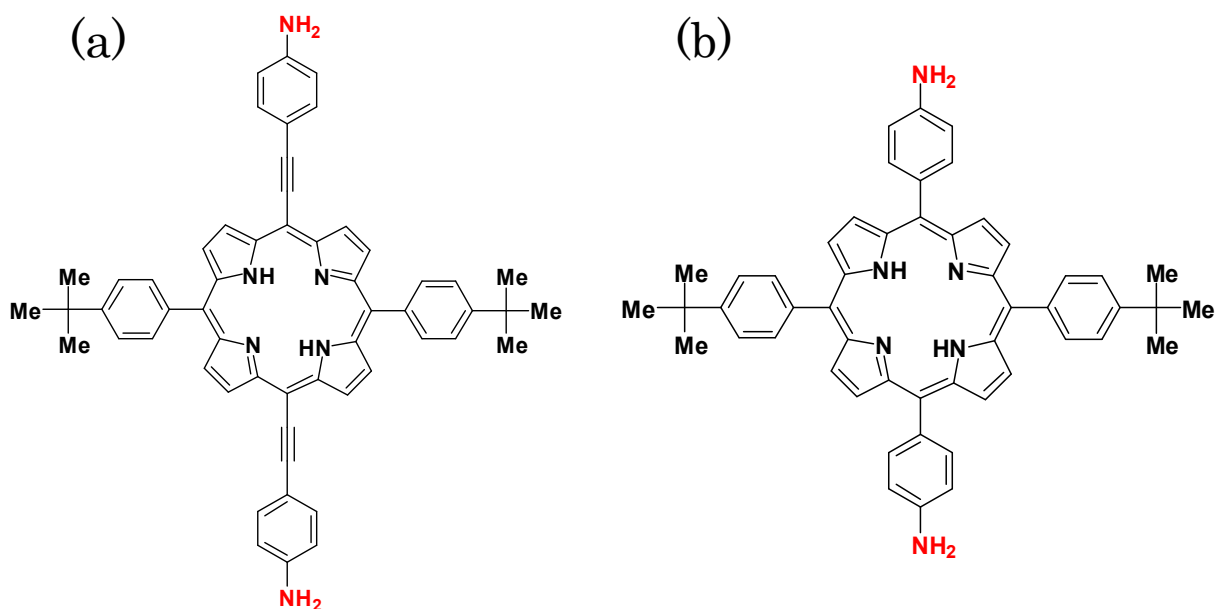


図 6.7 (a) DAP-AM 分子、および(b) TPP-AM 分子の構造式

測定により得られた結果を図 6.8 および図 6.9 に示す。まず  $\pi$  共役系が広がった DAP-AM を用いた実験で得られたコンダクタンストレースには図 6.8 (a) に示すように 0.001  $G_0$  のオーダーにプラトーらしき構造が観測された。コンダクタンスヒストグラムには図 6.8 (b) のようにおよそ 0.003  $G_0$  を中心としたブロードなピークが観測され、DAP-AM のコンダクタンスが 0.003  $G_0$  程度であると推定される。なおこのように観測されたピークがブロードであることは、図 6.9 (a) に示すようにプラトーにおけるコンダ

クタンスの揺らぎが大きいことに起因していると考えられる。一方 TPP-AM を用いた実験にて得られたヒストグラムには図 6.9 に示すようにピーク構造が観測されなかった。DAP-AM のコンダクタンス測定によりアンカー部位にアミノ基を用いた場合には単分子接合の形成が可能なが示されている。そのため TPP-AM のコンダクタンス測定にて得られたヒストグラムにピークが観測されなかったことは、TPP-AM のコンダクタンスが  $1 \times 10^{-5} G_0$  以下であることを示していると考えられる。

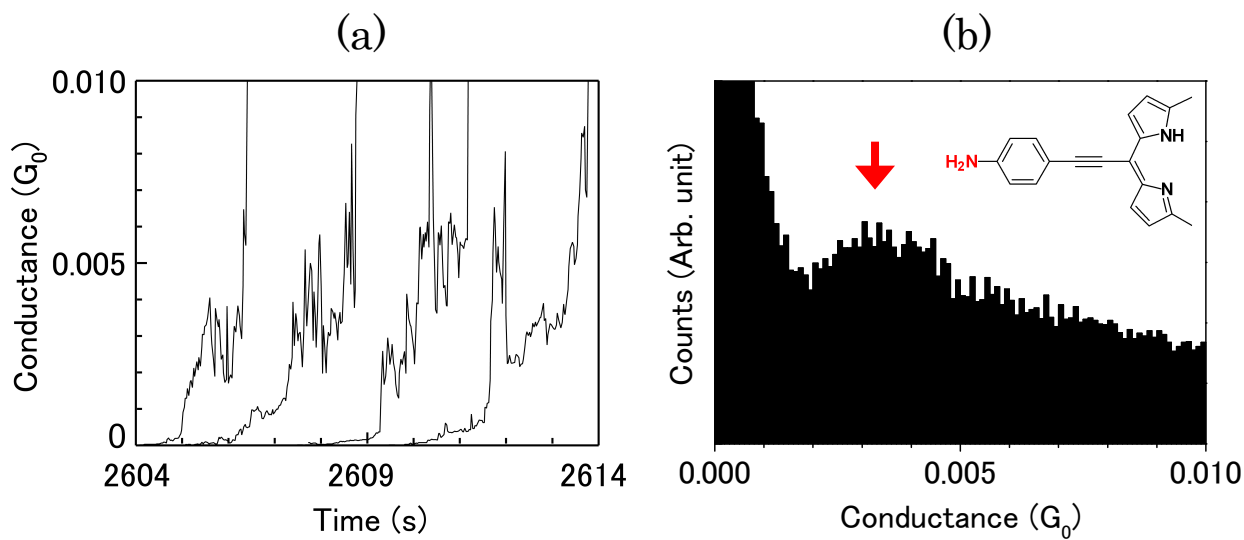


図 6.8 Au/DAP-AM/Au 接合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 153 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

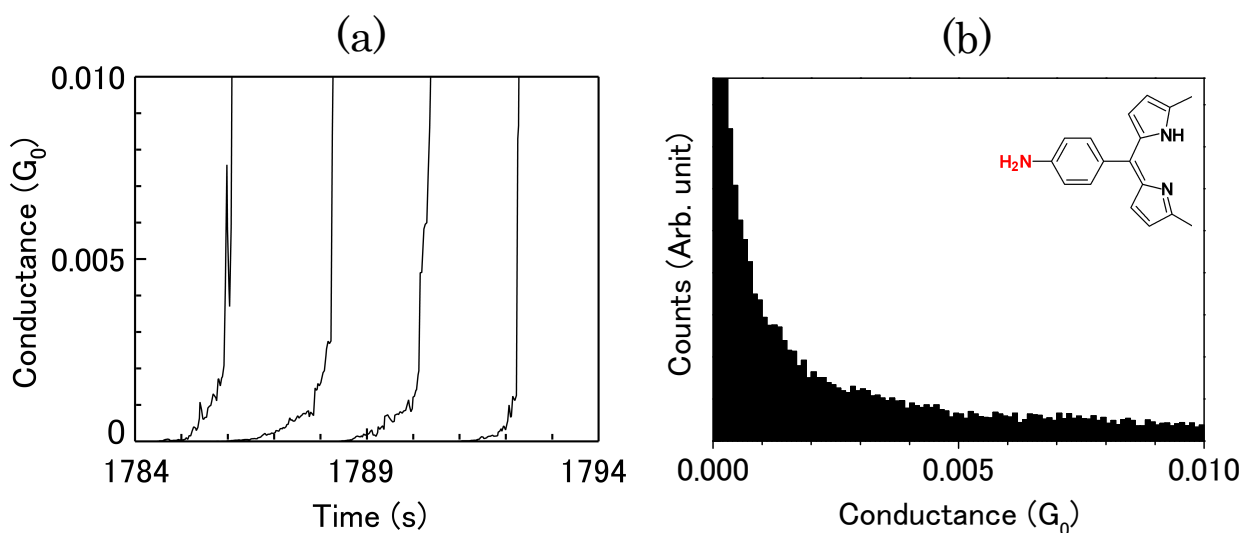


図 6.9 Au/TPP-AM/Au 接合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 202 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

#### 6.1.4 測定結果についての考察

本研究にて得られた DAP-AM のコンダクタンス値とアミノ基を有する他の分子のコンダクタンスの報告値[10-13]との比較を表 6.1 に示す。まずベンゼン環一個分の分子長を有するジアミノベンゼン、ジアミノナフタレン、およびジアミノアントラセンのコンダクタンス値はいずれも  $0.005 G_0$  を上回っており、これらのコンダクタンスと比較すると DAP-AM のコンダクタンスはやや低いことが分かる。しかしながら DAP-AM のコンダクタンスは二個のベンゼン環が直列に繋がったジアミノビフェニルとほぼ同程度であり、三個のベンゼン環が直列に繋がったジアミノトリフェニルのコンダクタンスよりも約一桁高いことが表 6.1 から分かる。このように DAP-AM は同じアンカー部位を有するより短い分子に匹敵するコンダクタンスを有しており、ポルフィリンは長距離にわたって電子輸送を行う分子ワイヤーの構成要素として有望であると考えられる。

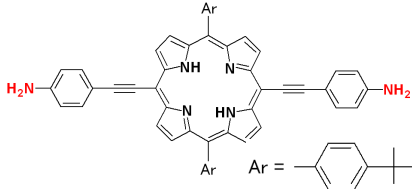

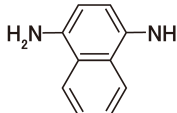
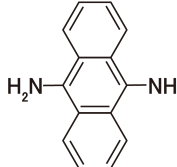
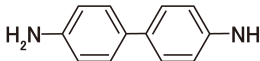
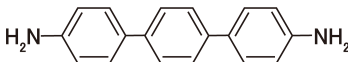
名称	構造式	コンダクタンス ( $G_0$ )	文献
DAP-AM		0.003	
ジアミノベンゼン		0.006 ~ 0.01	[10-12]
ジアミノナフタレン		0.009	[10]
ジアミノアントラセン		0.016	[10]
ジアミノビフェニル		0.001	[13]
ジアミノトリフェニル		0.0002	[13]

表 6.1 アミノ基をアンカー部位に用いた分子の構造および各々のコンダクタンス報告値

ただし図 6.8 (a)に示したように DAP-AM を用いた実験においてコンダクタンストレースに観測されたプラトーは揺らぎが多く、そのためヒストグラムに見られるピークもブロードである。このようなコンダクタンスの揺らぎは分子・電極結合形状や電極表面に対する分子の傾き等の接合形状が変動していることを反映していると考えられる[14, 15]。そのため分子構造の改良などにより、より安定な接合を形成できるようにすることが今後の課題である。

一方本研究にて得られた結果からは TPP-AM のコンダクタンスは正確に求めることができなかったが、少なくとも DAP-AM よりも二桁以上低いことが予想される。DAP-AM と TPP-AM はポルフィリンとベンゼン環の結合部分におけるアセチレンの有無のみが異なる。そのため上記のような二種類の分子のコンダクタンスの違いは、既に述べたようにポルフィリンとベンゼン環が持つ p 軌道の重なりのおおきさの違いに起因しているのではないかと考えられる。

なお 6.1.1 で述べたように本研究を行う以前にはポルフィリンを用いた分子ワイヤーの単分子コンダクタンスを求めた報告は見られなかったが、本研究とほぼ同時期に STM を用いたポルフィリン分子ワイヤーのコンダクタンス測定が Sedghi ら[16]によって行われている。彼らが測定を行った分子ワイヤーは図 6.10 に示すようにポルフィリンに Zn が配位している点やチオール基がアンカー部位として用いられている点が本研究で用いた DAP-AM と異なる。一方ポルフィリンとアンカー部位とを繋ぐ部分にアセチレンを用いている点は DAP-AM と非常に類似している。この分子ワイヤーのコンダクタンスは  $2.8 \times 10^{-5} G_0$  と求められており、この値は本研究にて得られた DAP-AM のコンダクタンス値よりも約二桁低い。このように得られたコンダクタンス値が本研究で得られた結果と大きく異なっている理由の可能性としてはアンカー部位の違いによる分子のエネルギー準位と電極のフェルミレベルとの距離の違い[12]や電極間距離や分子の傾き等の接合形状の違いなどが考えられるが、具体的に実験結果の相違の原因を説明するには至っていない。

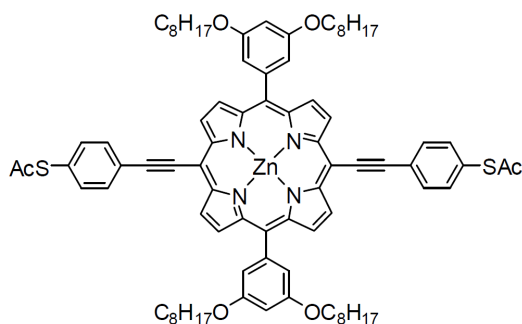


図 6.10 Sedghi ら[16] による研究で用いられたポルフィリン分子ワイヤー

## 6.2 カルコゲノアミドを用いた分子ワイヤーの電気伝導特性

### 6.2.1 カルコゲノアミドについて

ポルフィリンを用いた分子ワイヤーではチオール基、アミノ基といった単分子接合の実験において一般的に用いられるアンカー部位を用いた。一方本節では新規アンカー部位を用いた分子ワイヤーに関する研究結果について述べる。

アンカー部位は分子のデバイスとしての良し悪しを左右する非常に重要な部位である。具体的には、アンカー部位には電極と強く結合することが求められるのに加えて、化学的に安定であること、安定な接合形状を形成すること、高い電子透過率を有することなどが要求される。従来の単分子接合に関する研究においてはチオール基やアミノ基がアンカー部位として頻繁に用いられてきた。チオール基は図 6.11 (a)に示すような反応により Au との強固な結合を形成するという長所を有しており、単分子接合の実験において最も頻繁に用いられている。しかしながら Au-S の組み合わせは伝導度の点からは最適でないことが指摘されており[17, 18]、より高い伝導度が得られるアンカー部位が求められている。またチオール基は大気中にて図 6.11 (b)に示すような酸化反応が起こってしまうために取り扱いに注意を要する点もデバイス応用の観点からは短所であると言える。一方アミノ基は 6.1.4 で述べたように大気中にて酸化されないという利点を有する。さらにアミノ基をアンカー部位として用いると、チオール基を用いた場合よりも単分子接合のコンダクタンスのばらつきが少なくなるという実験結果が Venkataraman ら[19]によって報告されている。これは分子が電極間に架橋した際にとりうる Au-N 結合形状の種類が Au-S 結合の場合よりも少ないことが理由であると考えられているが、彼らの主張の是非についてはまだ確定的な結論は出ていない[20, 21]。またアミノ基はチオール基よりも Au との結合が弱いという短所を有しており、そのためチオール基を用いた場合よりも接合の伝導度が低いという実験結果も報告されている[18, 22]。このように従来用いられてきたアンカー部位は単分子デバイスの実現の妨げとなり得る問題点を有しており、より優れた特性を有するアンカー部位が必要とされている。

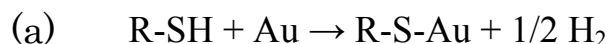


図 6.11 (a) Au-S 結合の形成反応 (b) チオール基の酸化反応

そこで本研究では新規アンカー部位の候補の一つとしてカルコゲノアミドと呼ばれる官能基に着目した。カルコゲノアミドの例としてチオアミド、セレノアミド、チセオカルバジドの構造を図 6.12 に示す。これらの官能基では  $S=C$  二重結合と  $N=C$  二重結合との共鳴が生じているため  $-SH$ 、あるいは  $-SeH$  のみの場合よりも化学的に安定であるという利点を有している。また、アミノ基とチオール基、あるいはアミノ基とセレノール基というように一つの官能基に二つのアンカー部位が含まれているため、もし両方のアンカー部位が電極と結合すれば高強度な単分子接合が形成される可能性がある。しかしカルコゲノアミドは Au 表面への自己組織化単分子膜の形成に利用された例さえもごく僅かであり [23]、図 6.12 のような分子を用いた単分子接合を形成可能かどうかについては明らかになっていない。

チオアミド、セレノアミド、およびその他 2 種のカルコゲノアミドを用いた分子ワイヤー、およびベンゼンジチオール(BDT)のエネルギー準位の計算結果[24]を図 6.13 に示す。4 種類のカルコゲノアミドはそれぞれ異なる 16 族元素 (O, S, Se, Te) を含んでいる。カルコゲノアミドを有する分子ワイヤーの HOMO-LUMO ギャップはいずれも BDT の HOMO-LUMO ギャップよりも小さく、その差は S, Se, Te を含むカルコゲノアミドを用いた場合において特に顕著であることが図 6.13 から分かる。このような HOMO-LUMO ギャップの比較からは、カルコゲノアミドを用いた分子ワイヤーが BDT と同程度、あるいは BDT よりも高い伝導度を示すことが期待される。ただし第 2 章で述べたように単分子接合の電気伝導特性は分子と電極の電子状態を考慮に入れた接合の電子透過率によって決定されるため、図 6.13 に示した HOMO-LUMO ギャップの差がそのまま接合のコンダクタンスの差として現れるわけではない。そこで本研究ではカルコゲノアミド類のうち、チオアミドを有するテレフタルジチオアミド (図 6.12 (a)) のコンダクタンスを実験的に明らかにすることを試みた。

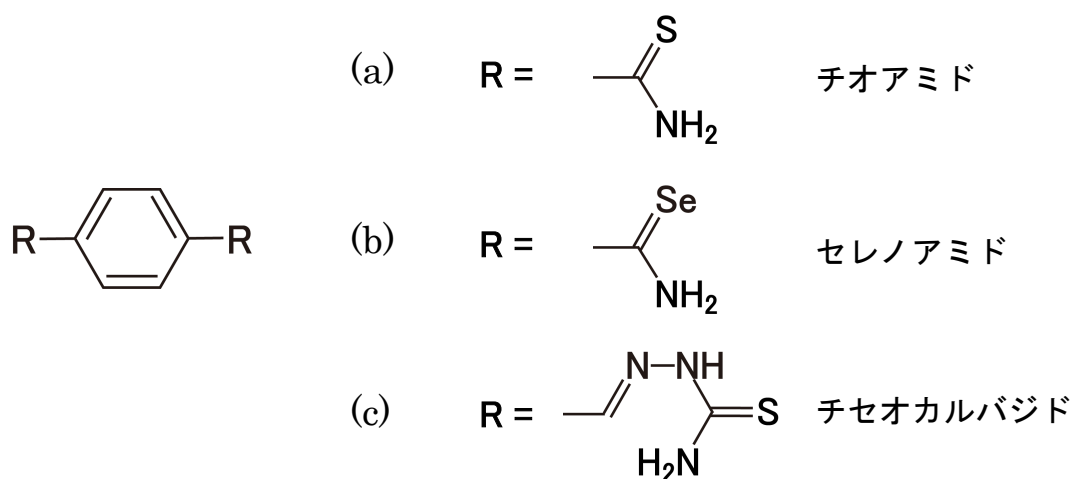
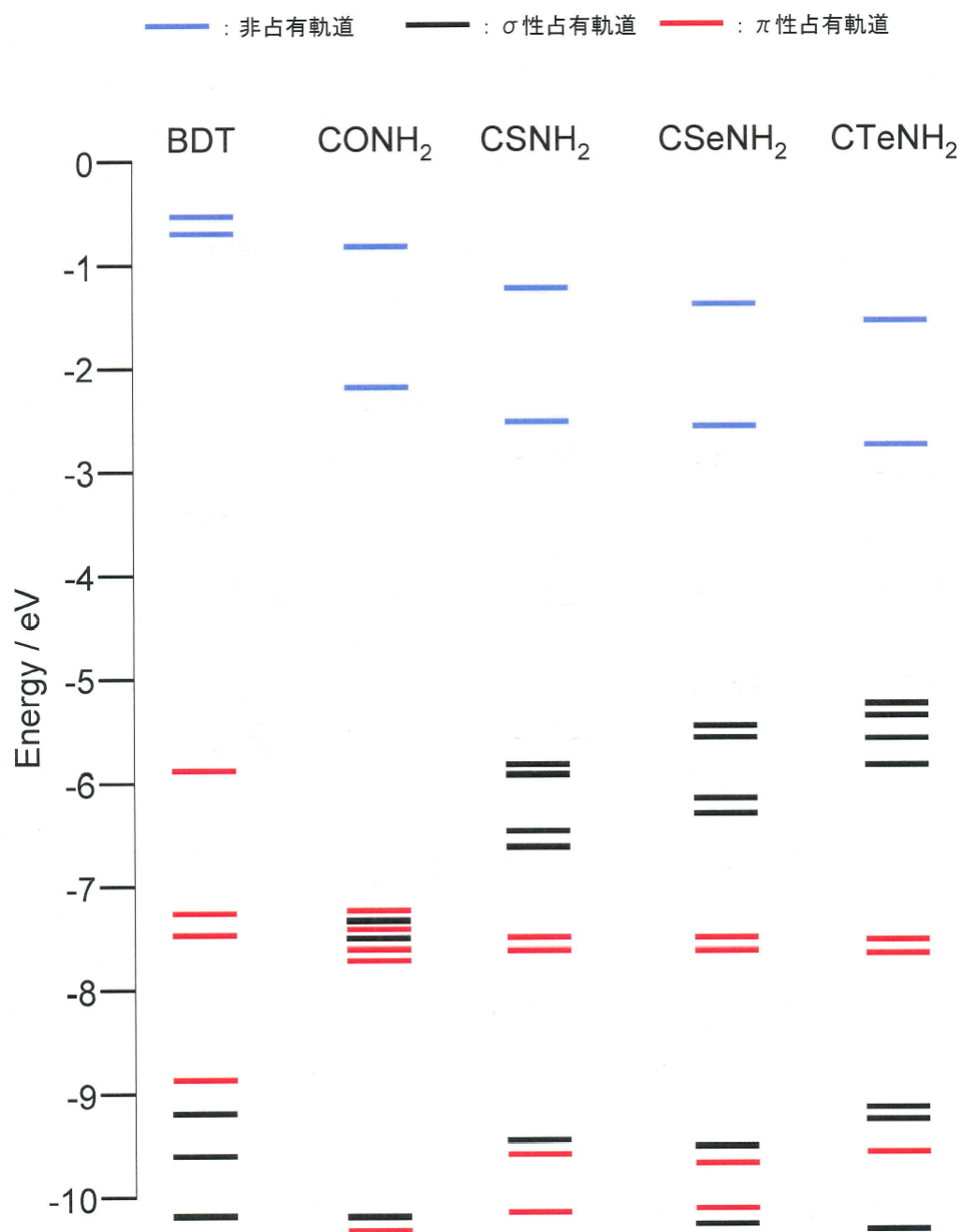


図 6.12 種々のカルコゲノアミド、およびカルコゲノアミドをアンカー部位に用いた分子ワイヤーの構造式



	-S (BDT)	-CONH <sub>2</sub>	-CSNH <sub>2</sub>	-CSeNH <sub>2</sub>	-CTeNH <sub>2</sub>
LUMO	-0.76	-2.10	-2.60	-2.68	-2.82
HOMO	-5.92	-7.16	-5.92	-5.59	-5.23
HOMO-LUMO ギャップ	5.16	5.10	3.32	2.91	2.41

図 6.13 BDT とカルコゲノアミド類をアンカー部位として用いた分子ワイヤーのエネルギー準位の計算結果[24]。下段の表は真空準位を基準とした各々の分子の HOMO 準位、LUMO 準位、および HOMO-LUMO ギャップの値である (単位は eV)。

### 6.2.2 テレフタルジチオアミドのコンダクタンス測定

本研究ではジメチルホルムアミド（和光純薬工業、純度 99.5 %、脱水）に 0.3 mM の分子を分散させた溶液を使用した。ジメチルホルムアミドは多くの有機化合物をよく溶かす溶媒であるため、第 4 章でも述べたようにサンプル基板への Au 細線の接着にはジメチルホルムアミドに対して耐性を有するシリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング）を用いた。シリコーン接着剤を用いた MCBJ サンプルの作製は初めての試みであるが、電極部分に溶媒のみを滴下して行った実験によって分子のコンダクタンス測定に悪影響を与えるコンタミネーションは存在しないことが確認された。テレフタルジチオアミドのコンダクタンス測定は Ar 雰囲気中にてバイアス電圧 0.1 V を印加した状態で行った。電極の接近・引き離しの範囲は 0 ~ 0.01  $G_0$  である。

測定により得られた結果を図 6.14 に示す。コンダクタンストレースには 0.005  $G_0$  前後にプラトー構造が頻繁に観測され、これは第 5 章、あるいは本章の 6.1 で述べた研究において観測されたプラトーと同様に電極間への分子の架橋を示していると考えられる。コンダクタンスヒストグラムにはそれらのプラトーを反映したピークが 0.005  $G_0$  付近に観測された。図 6.14 (b) に示すように 0.001  $G_0$  のオーダーにはこのピークのほかに有意なピークは見られず、より低いオーダーのコンダクタンス域にもピークは観測されなかった。このことから Au 電極に架橋したテレフタルジチオアミドの単分子コンダクタンスは 0.005  $G_0$  であると推定される。

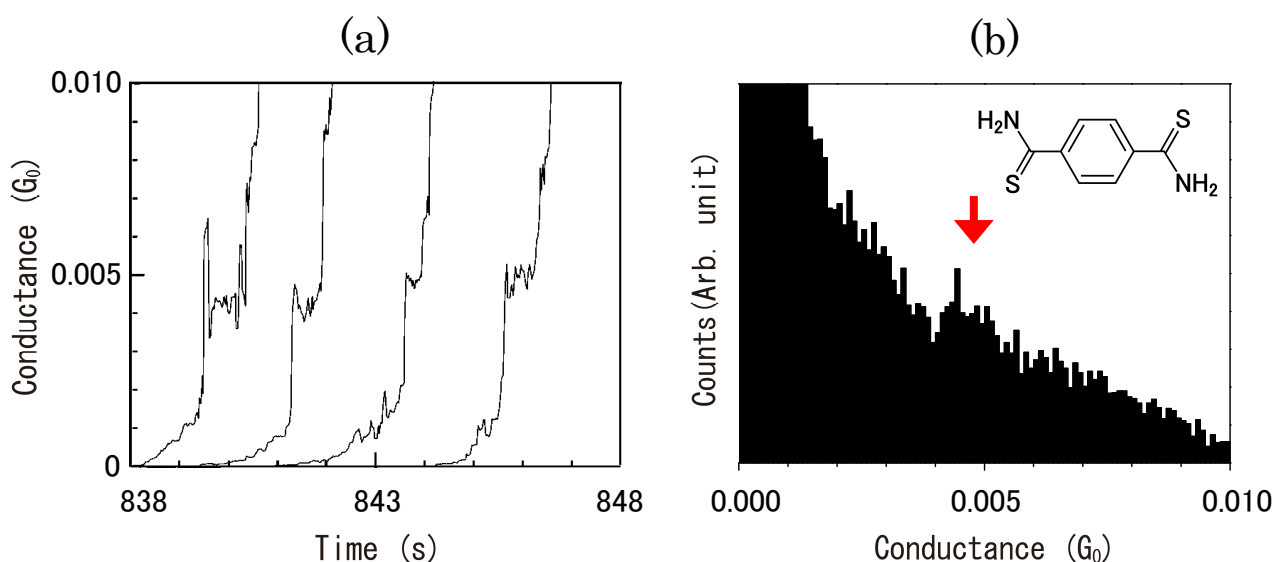


図 6.14 Au/テレフタルジチオアミド/Au 接合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 211 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム



### 6.2.3 測定結果についての考察

テレフタルジチオアミドと類似した分子構造を有する他の分子のコンダクタンスの報告値[8, 10-12, 25-28]を表 6.2 に示す。まずアミノ基の有無のみが異なり同一の分子長を有するベンゼンジメタンチオールは0.0006  $G_0$ のコンダクタンスを示すことが報告されている。この報告値と比較するとテレフタルジチオアミドのコンダクタンスはおおよそ桁大きいことが分かる。さらにベンゼンジチオール、ベンゼンジアミン、ベンゼンイソシアニドのコンダクタンスとはほぼ同じオーダーであることが表 6.2 から分かる。すなわちテレフタルジチオアミドは他のアンカー部位を有する分子よりも C-C 結合二本分長い分子であるにもかかわらず、それらの分子にさほど劣らない伝導度を有することが明らかになった。

このように本研究によって Au/テレフタルジチオアミド/Au 単分子接合の形成が可能であること、また接合のコンダクタンスは他のアンカー部位を用いた接合と同程度であることが明らかになった。今後の課題としてはまず分子・電極結合形状の解明が挙げられる。分子と電極がチオール基とアミノ基の両方で結合しているのか、あるいはどちらか一方のみで結合しているのかについては本研究の結果のみからは推測することはできない。そのため HREELS（高分解能電子エネルギー損失分光）等の分析手法を用いてチオアミドの Au 表面への吸着状態の分析を行う必要がある。また 6.2.1 で述べたようにチオアミド以外のカルコゲノアミドを有する分子ワイヤーも同様に高いコンダクタンスを示す可能性を有している。さらに 6.1 で述べたポルフィリンの両端にカルコゲノアミドを付加した分子も良好な伝導度を示す分子ワイヤーとして機能することが本研究にて得られた結果から予想される。そのためこれらの分子のコンダクタンスや  $I$ - $V$  特性の解明が必要である。

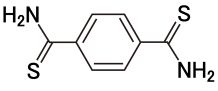
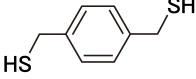
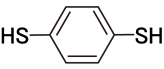
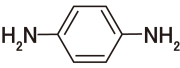
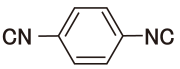
名称	構造式	コンダクタンス ( $G_0$ )	文献
テレフタルジチオアミド		0.005	
ベンゼンジメタンチオール		0.0006	[25, 26]
ベンゼンジチオール		0.0001 ~ 0.1	[8, 27]
ジアミノベンゼン		0.006 ~ 0.01	[10-12]
ジイソシアノベンゼン		0.003	[28]

表 6.2 一つのベンゼン環からなる種々の分子ワイヤーの構造および各々のコンダクタンス報告値

## 参考文献

- [1] K. Tagami and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3606 (2003).
- [2] Y. Girard, M. Kondo, and K. Yoshizawa, Chem. Phys. **327**, 77 (2006).
- [3] Z. Xu, N. Li, X. Jin, Y. W. Li, H. M. Liu, and J. W. Zhao, Chem. Lett. **36**, 1278 (2007).
- [4] B. K. Kang, N. Aratani, J. K. Lim, D. Kim, A. Osuka, and K. H. Yoo, Chem. Phys. Lett. **412**, 303 (2005).
- [5] Y. Noguchi, T. Nagase, T. Kubota, T. Kamikado, and S. Mashiko, Thin Solid Films **499**, 90 (2006).
- [6] 野口裕, 応用物理 **79**, 1014 (2010).
- [7] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hanisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, and M. Mayor, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 8815 (2005).
- [8] E. Lortscher, H. B. Weber, and H. Riel, Phys. Rev. Lett. **98**, 176807 (2007).
- [9] R. J. Ouellette, ウーレット有機化学 (化学同人, 京都, 2002).
- [10] J. R. Quinn, F. W. Foss, L. Venkataraman, M. S. Hybertsen, and R. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **129**, 6714 (2007).
- [11] J. Tobita, Y. Kato, and M. Fujihira, Ultramicroscopy **108**, 1040 (2008).
- [12] M. Kiguchi, S. Miura, T. Takahashi, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C **112**, 13349 (2008).
- [13] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, Nature **442**, 904 (2006).
- [14] Z. F. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, and N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc. **129**, 13225 (2007).
- [15] T. Hines, I. Diez-Perez, J. Hihath, H. M. Liu, Z. S. Wang, J. W. Zhao, G. Zhou,

- K. Muellen, and N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11658 (2010).
- [16] G. Sedghi, K. Sawada, L. J. Esdaile, M. Hoffmann, H. L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S. J. Higgins, and R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8582 (2008).
- [17] Y. Q. Xue and M. A. Ratner, *Phys. Rev. B* **69**, 085403 (2004).
- [18] Y. S. Park, A. C. Whalley, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, C. Nuckolls, and L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15768 (2007).
- [19] L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **6**, 458 (2006).
- [20] Y. Omori, J. Tobita, Y. Kato, U. Akiba, and M. Fujihira, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7829 (2007).
- [21] C. A. Martin, D. Ding, H. S. J. van der Zant, and J. M. van Ruitenbeek, *New Journal of Physics* **10**, 065008 (2008).
- [22] F. Chen, X. L. Li, J. Hihath, Z. F. Huang, and N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15874 (2006).
- [23] H. Aoki, P. Buhlmann, and Y. Umezawa, *J. Electroanal. Chem.* **473**, 105 (1999).
- [24] 首都大学東京、杉浦 教授による計算.
- [25] X. Y. Xiao, B. Q. Xu, and N. J. Tao, *Nano Lett.* **4**, 267 (2004).
- [26] I. W. P. Chen, M. D. Fu, W. H. Tseng, C. H. Chen, C. M. Chou, and T. Y. Luh, *Chem. Comm.*, 3074 (2007).
- [27] M. Tsutsui, Y. Teramae, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163111 (2006).
- [28] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 213104 (2006).

## 第 7 章 単分子接合のスピン輸送特性

### 7.1 磁気抵抗効果

磁場による電気抵抗の変化、すなわち磁気抵抗効果はスピントロニクスにおいて最も重要な物理現象の一つであり、この章の議論の中心となるものである。磁気抵抗効果には様々な種類があり、その中にはまだ原理が十分に解明されていないものもある。そこでまずこれまでに発見された種々の磁気抵抗効果の中で本研究と関わりの深いものについて、その原理や最近の研究結果の概略を述べる。

#### 7.1.1 異方性磁気抵抗効果

異方性磁気抵抗効果（AMR ; Anisotropic Magnetoresistance）とは、強磁性体において流す電流の方向に対する磁化の向きによって電気抵抗が変化する現象である。この現象自体は 1857 年に既に知られていたが、20 世紀以降の量子論の成立により、スピン軌道相互作用と呼ばれる電子のスピンと軌道核運動量の相互作用によって生じるものであることが明らかになった。

AMR では磁化の向きが電流の向きと平行な場合の電気抵抗  $\rho_{\parallel}$  が最大値を、逆に垂直な場合の電気抵抗  $\rho_{\perp}$  が最小値を示す。電流の方向に対する磁化の向きを  $\theta$  とすると、強磁性体の電気抵抗  $\rho(\theta)$  は以下のように表されることが実験的に知られている。

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \theta \quad (7.1)$$

また AMR の大きさは  $(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) / \rho_{\perp}$  と定義されており、通常は数%のオーダーである。

#### 7.1.2 巨大磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果（GMR ; Giant Magnetoresistance）は、AMR のような物質そのものの特性とは異なり人工的な微細加工の工夫によって実現した効果である。GMR は 1988 年に Fert ら[1]のグループと Grünberg ら[2]のグループによってほぼ同時に発見

され、その発見はスピントロニクスが本格的に発展するきっかけとなった。以下に Fert らの報告を例に GMR の原理の概略を述べる。

Fert らは分子ビームエピタキシー技術を用いて厚さ 3 nm の Fe と 9 nm の Cr が交互に積層した Fe/Cr 人工格子を作製し、面内方向の電気抵抗の磁場強度依存性を測定した。測定により得られた抵抗値の磁場強度依存性を図 7.1 に示す。このような磁場強度に対して抵抗値、或いは磁気抵抗率をプロットしたグラフは磁気抵抗曲線（あるいは MR 曲線）と呼ばれる。得られた MR 曲線からは外部磁場の印加により抵抗が最大で 50 % 近く減少することが明らかになった。

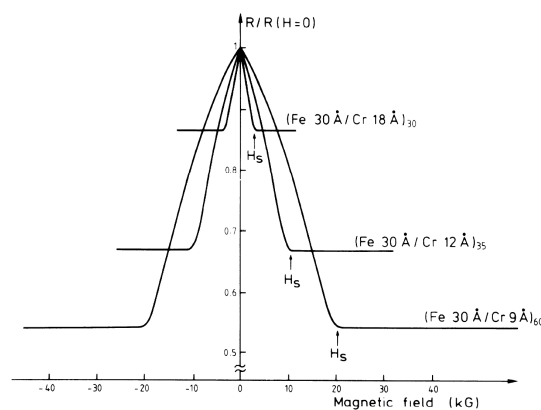


図 7.1 Fe/Cr 人工格子において得られた MR 曲線 [1]

Fert らが発見した現象の原理は以下のように説明される。図 7.2 の GMR 素子において電子を左から右へ流すと、電子は Fe/Cr 界面で散乱を受ける。このとき電子が Fe 層の磁化方向と平行なスピンを有する場合よりも逆方向のスピンを有する場合の方が頻繁に散乱されることが知られており、これはスピン依存散乱と呼ばれている。そのため両電極の磁化方向が平行な場合には磁化方向と逆方向のスピンのみ電子のみが頻繁に散乱され、素子全体の電気抵抗は低い。一方 Fe 電極の磁化方向が反平行な場合には両方のスピン電子が頻繁に散乱され、素子の電気抵抗は高くなる。Fert らの作製した素子では磁場を印加しない場合には、Cr を介して Fe 層間に反強磁性的相互作用が働き、隣り合う Fe 層の磁化方向は反平行になっている。一方向に磁場を印加すると Fe 層の磁化方向が一方向に揃う。これが外部磁場の印加による抵抗値の減少の要因である。なお Fert らの作製した GMR 素子は電流を面内方向に流すタイプであるが、電流を人工格子の膜面に垂直方向に流す場合にも同様に強磁性層の磁化方向によって電気抵抗が変化する。前者のタイプの素子は CIP-GMR (Current in Plane GMR)、後者のタイプの素子は CPP-GMR (Current perpendicular to Plane GMR) と呼ばれている。

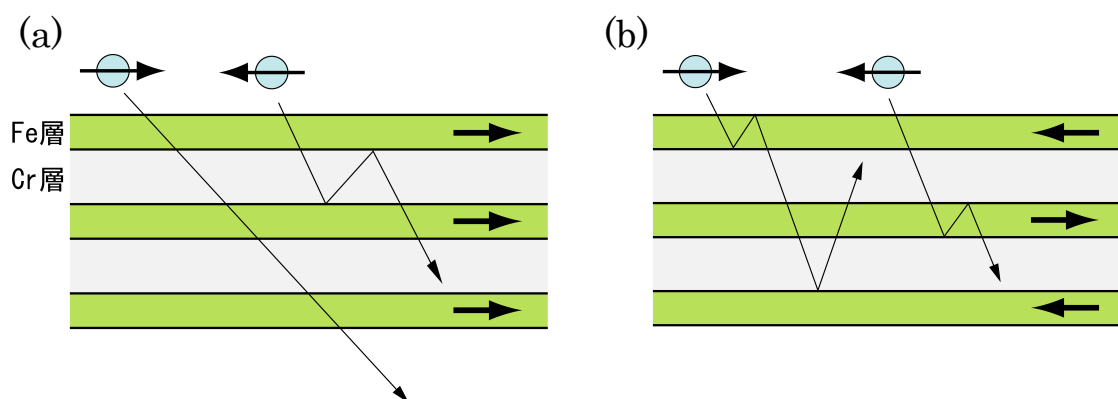


図 7.2 GMR 素子の模式図 (a) Fe 層の磁化方向が平行な状態 (b) Fe 層の磁化方向が反平行な状態

### 7.1.3 トンネル磁気抵抗効果

トンネル磁気抵抗効果 (TMR; Tunneling Magnetoresistance) は電子がトンネルできる程度に薄い絶縁体を強磁性電極で挟んだ強磁性トンネル接合 (MTJ; Magnetic Tunnel Junction) において観測される現象であり、その原理は GMR とは異なる。

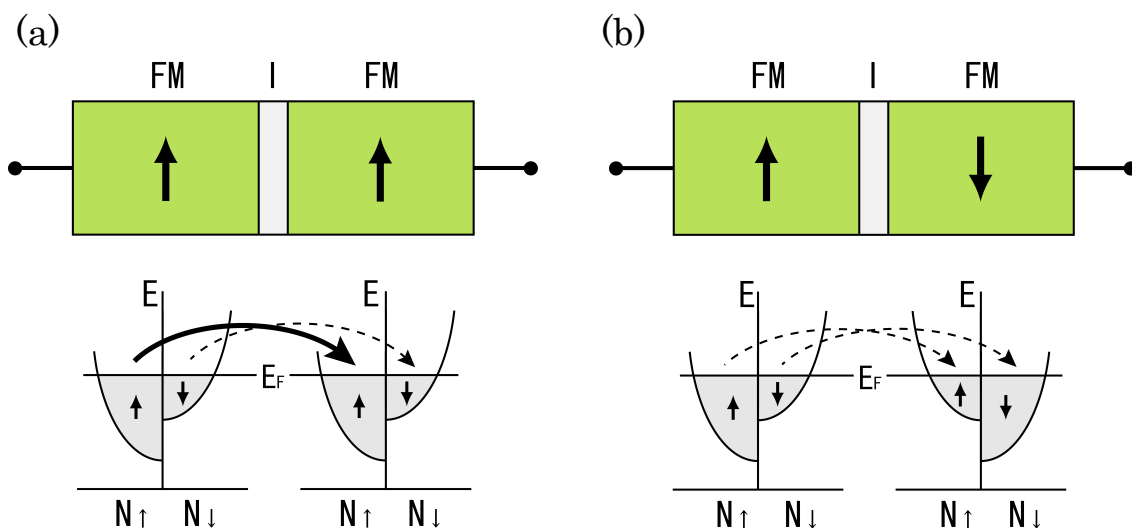


図 7.3 TMR の模式図。上段の図中の I はトンネル絶縁層、FM は強磁性電極を表す。下段の図は両電極の状態密度を表す。(a) 電極の磁化方向が平行な状態 (b) 電極の磁化方向が反平行な状態

TMR は上向きスピン電子と下向きスピン電子のフェルミレベル ( $E_F$ ) における状態密度の違いにより生じる。図 7.3 に示すように電子が絶縁層を介して左側の強磁性電極

から右側の強磁性電極にトンネルする場合、上向きスピン電子と下向きスピン電子はそれぞれ同じスピンバンドに移る。このときのトンネル確率はそれぞれのスピンバンドの  $E_F$  における状態密度の積で表される。 $E_F$  における上向き及び下向きスピンバンドの電子の状態密度をそれぞれ  $N_{\uparrow}$ 、 $N_{\downarrow}$ 、また電極の磁化方向が平行な場合の伝導度を  $\sigma_P$ 、反平行な場合の伝導度を  $\sigma_{AP}$  とすると、以下の式が成り立つ。

$$\sigma_P \propto N_{1\uparrow}N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow}N_{2\downarrow} \quad (7.2)$$

$$\sigma_{AP} \propto N_{1\uparrow}N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow}N_{2\uparrow} \quad (7.3)$$

強磁性金属の場合  $N_{\uparrow}$  と  $N_{\downarrow}$  は異なる値をもつため、 $\sigma_P$  と  $\sigma_{AP}$  は異なる値となる。これが **TMR** が生じる原理である。電極の磁化方向が平行な場合の抵抗を  $R_P (= \sigma_P^{-1})$ 、反平行な場合の抵抗を  $R_{AP} (= \sigma_{AP}^{-1})$  とすると、**TMR** の値は下式で定義される。

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100 \quad (7.4)$$

式(7.2)(7.3)より、この **TMR** の式は以下のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} TMR &= \frac{\sigma_{AP}^{-1} - \sigma_P^{-1}}{\sigma_P^{-1}} \times 100 = \frac{\sigma_P - \sigma_{AP}}{\sigma_{AP}} \times 100 \\ &= \frac{N_{1\uparrow}(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow}) - N_{1\downarrow}(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})}{N_{1\uparrow}N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow}N_{2\uparrow}} \times 100 \\ &= \frac{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})}{\{(N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow}) - (N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})\}/2} \times 100 \\ &= \frac{2\{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})/(N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})\}\{(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})/(N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow})\}}{1 - \{(N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})/(N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})\}\{(N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})/(N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow})\}} \times 100 \\ &= \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \times 100 \quad (7.5) \end{aligned}$$

なお  $P_1 = (N_{1\uparrow} - N_{1\downarrow})/(N_{1\uparrow} + N_{1\downarrow})$  および  $P_2 = (N_{2\uparrow} - N_{2\downarrow})/(N_{2\uparrow} + N_{2\downarrow})$  はそれぞれ強磁性電極 1, 2 のスピン偏極率である。この式を **Julliere** の式という。

図 7.4 (a)に **TMR** の典型的な観測例として **Fe/rubrene/LSMO** トンネル接合における **MR** 曲線[3]を示す。**LSMO** とは **La, Sr, Mn, O** から成る磁性合金であり、**rubrene** は有機分子である。図 7.4 (b)の磁化曲線から分かるように **Fe** と **LSMO** の保磁力は異なっている。そのため磁場ゼロの状態から徐々に磁場強度を増加させていくと、**LSMO** の磁化の向きが先に磁場方向と平行になり、電極の磁化方向が反平行の状態が実現する。

この時接合の抵抗は高くなっていることが分かる。その後磁場強度がおよそ **250 Oe** を超えると **Fe** の磁化の向きも磁場方向と平行にそろえられ、両電極の磁化方向は平行になる。そのため接合の抵抗は減少する。一方その後磁場をゼロまで下げていくときには、磁場強度が **250 Oe** に戻っても抵抗の大きな増加は見られない。これは強磁性体の磁化のヒステリシスにより、逆向きの磁場を印加しない限り両電極ともいったん揃えられた磁化の向きを保つことに起因している。このように **MTJ** においては通常、**MR** 曲線のヒステリシスが観測される。

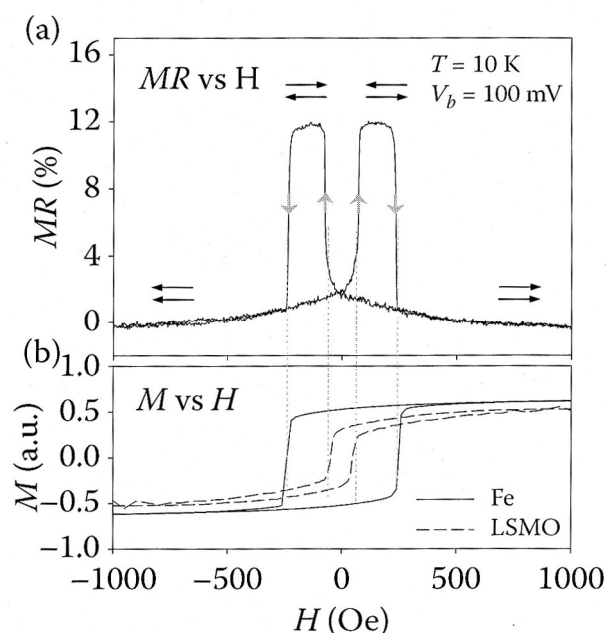


図 7.4 (a) Fe/rubrene/LSMO トンネル接合において観測された MR 曲線 [3]  
(b) Fe 電極および LSMO 電極の磁化曲線

#### 7.1.4 バリステック磁気抵抗効果

バリステック磁気抵抗効果 (BMR ; Ballistic Magnetoresistance) とは、強磁性体から成る nm スケールの構造に特有の磁気抵抗効果であり、近年大きな注目を集めている [4]。BAMR に関する実験は 1999 年に Garcia ら [5] によって初めて行われた。彼らは Ni 原子サイズ接点の両側の電極にコイルを巻きつけることで電極の磁化の向きを平行・反平行にすると接点の電気抵抗が 200% 以上変化することを見出した。このような非常に大きな磁気抵抗効果は、図 7.5 に示すように接点の両側の磁化の方向を反平行にした場合に接点内に原子数層程度の磁壁が形成されることが原因であると考えられた。バルクの強磁性金属では隣り合う磁区の間には存在する磁壁の幅は通常 100 nm 程度で



あり、磁壁を電子が通過する際の電気抵抗は無視できるほど小さい。一方磁壁のサイズが原子サイズになると、磁壁における電子の反射が伝導度に影響を与えるほど大きくなり、BMRが生じると考えられた。

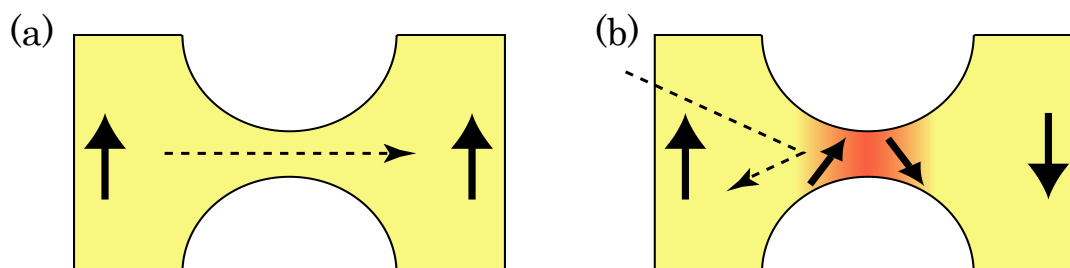


図 7.5 微小接点における BMR の模式図。実線の矢印は磁化方向を、点線は電子の流れを表す。(a) 接点部分に磁壁がない場合 (b) 接点部分に磁壁がある場合

Garcia らによる報告の後、他のグループによって 3000%を超す BMR も観測された[6]。しかし一方で巨大な BMR 値は原子サイズの磁壁によるものではなく、様々なアーティファクトが要因ではないかという指摘もなされた[7]。その一つに磁歪が挙げられている。磁歪とは強磁性体が磁場によって変形する現象である。磁歪の大きさは物質の磁化方向の相対的な長さの変化  $dl/l$  で表され、通常  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  程度である。そのためバルク状態では磁歪が電気抵抗に影響することはない。しかし原子サイズの接点がマクロな電極に繋がっている場合、接合は数 nm オーダーで伸縮することになる。すなわちこのような系では磁歪によって接合が大きく変形し、伝導度が大きく変化する可能性がある。さらにマクロ電極が基板などに十分に固定されていない場合、静磁気力によって電極が引き付けられ、磁歪の場合と同様に接点形状に大きく影響する可能性もある。

一方そのようなアーティファクトがない、あるいはほとんど無視できる条件下で強磁性微小接点の磁気抵抗を測定すると、それまでに報告されていた巨大な磁気抵抗は観測されないという実験結果が複数のグループによって報告された[8-10]。そしてそれらの測定に用いられた試料においては微小接点内に磁壁は形成されておらず、電極の磁化方向は左右同時に回転しているのではないかと推測されている。

それでもなお、上に述べた報告[8-10]において得られた 10%を超える AMR はバルクの強磁性金属の AMR の値よりもはるかに大きい。そこで最近では以下に述べるバリスティック系における AMR に注目が集まっている。

### 7.1.5 バリスティック異方性磁気抵抗効果

バリスティック異方性磁気抵抗効果（BAMR；Ballistic Anisotropic Magnetoresistance）はバリスティック系において現れる量子効果に起因するものであると推測されているが、未だその機構は十分には解明されていない。以下に代表的な BAMR の報告を二例挙げ、現在考えられている BAMR の機構の概略を述べる。

#### (1) 離散的な抵抗変化を示す BAMR

Sokolov ら[11]は電析によって Co の微小接点を Si 基板上に作製し、1 T の磁場を印加した状態で図 7.6 (a)のように基板を回転させ、接点のコンダクタンス変化を観測した。その結果図 7.6 (b), (c)に示すようにコンダクタンスが特定の磁場方向で再現性良く離散的に変化した。このようなコンダクタンスの挙動は式(7.1)で述べたようにバルクの強磁性体における AMR が  $\cos^2 \theta$ （ $\theta$  は電流に対する磁場の方向）を用いて表されることと大きく異なっている。さらにコンダクタンスの変化の大きさは実験に用いられたいずれのサンプルにおいてもスピン縮退を考慮に入れた場合の量子化単位  $e^2/h$  のほぼ整数倍であった。

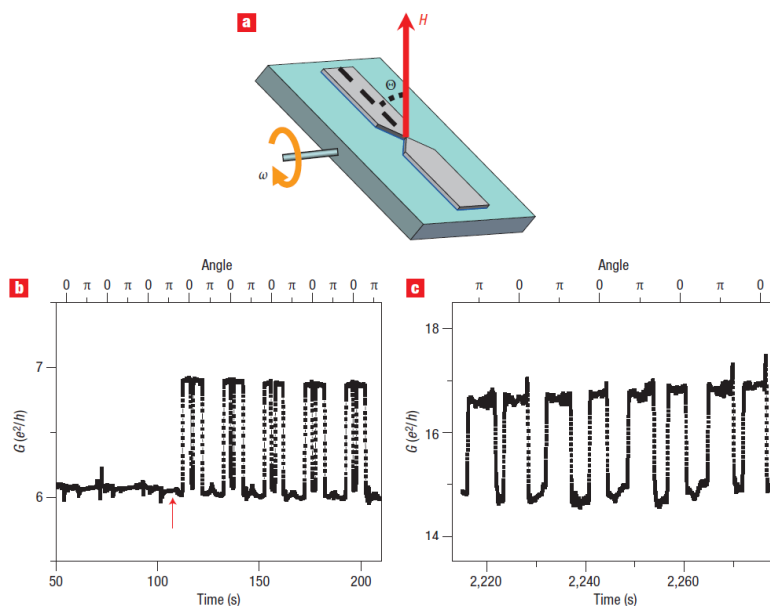


図 7.6 (a) Sokolov ら [11] による Co 微小接点の AMR の測定方法 (b), (c) 観測されたコンダクタンスの磁場方向依存性

この現象は以下のようなモデルによって説明されている。まず原子サイズ接点に外部磁場を印加した時、スピン軌道相互作用により電子のエネルギーバンドの分裂が起こる。この分裂の大きさは接点の磁化の方向に大きく依存する。そのため図 7.7 の Ni 単原子

接点のバンド構造の計算結果に示されているように、磁化方向によってはフェルミレベルを横切るバンドの数が変化する。これは接点の伝導チャネル数が変化するを意味しており、接点のコンダクタンスは  $e^2/h$  の単位で離散的な変化を示す。

このように離散的な変化を示す BAMR は他のグループによる理論計算[12]によっても支持されている。しかし一方で Sokolov らが観測した BAMR はスピンに起因した現象ではなく微小接点の原子レベルでの構造の揺らぎによるものではないかという指摘もなされている[13]。

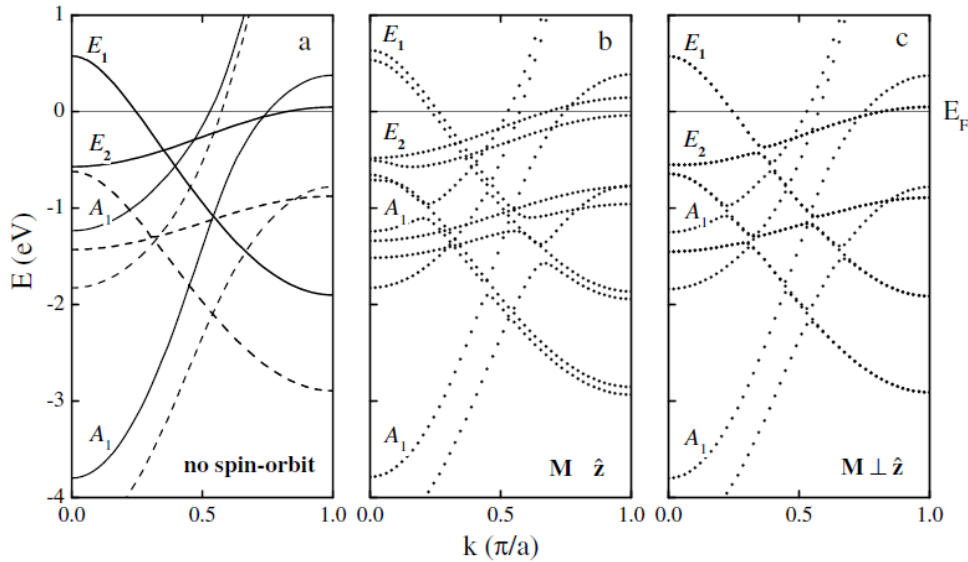


図 7.7 Ni ナノワイヤーのエネルギーバンド図[12] (a) スピン軌道相互作用を考慮しない場合 (b) 磁化方向がナノワイヤーの軸方向に平行な場合。分裂した  $E_2$  バンドの片方がフェルミ面から外れていることが分かる。 (c) 磁化方向がナノワイヤーの軸方向に垂直な場合

## (2) 連続的な抵抗変化を示す BAMR

Bolotin ら[14]はパーマロイ ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) の微小接点をエレクトロマイグレーションによって作製し、サンプルに印加する磁場方向を変化させながらコンダクタンスの測定を行った。マクロサイズの薄膜をエレクトロマイグレーションによって徐々に細めていきながら AMR の変化を追った結果を図 7.8 (a)に示す。サンプルの抵抗が  $500 \Omega$  以下の場合には  $\cos^2 \theta$  によって表される抵抗値の磁場方向依存性が観測されており、抵抗値の変化率の大きさも通常の AMR と同程度である。一方接点の抵抗が数百  $k\Omega$  以上の場合、抵抗値は  $\cos^2 \theta$  のみでは表せない複雑な挙動を示すようになった。また図 7.8 (b)に示すように抵抗値の変化率は 10 %を上回る場合があり、これは通常の AMR よりもはるかに大きい。

Bolotin らは観測された BAMR は原子サイズ接点において観測されることが知られているコンダクタンス揺らぎ[15, 16]によるものであると推測している。図 7.9 (a)に示すように原子サイズ接点を通過する電子は接点の周辺にある欠陥によって反射される場合があるため複数の経路をとる。それらの電子の波が干渉して強めあう、或いは弱めあうことによって接点を通過する電子の合計量は変化する。そのような干渉の大きさは電子の持つエネルギーや経路の長さによって敏感に変化するため、印加するバイアス電圧にも非常に敏感である。そのため微分コンダクタンス曲線に図 7.9 (b)のようなコンダクタンスの揺らぎが生じることが知られている。Bolotin らはこのような原子サイズ接点におけるコンダクタンス揺らぎが磁場方向を変化させていくことで起こっていると推測している。Bolotin らによって観測された BAMR は連続的な変化を示すという点で Sokolov らの BAMR の報告と大きく異なる。このように BMAR は現象とその解釈ともにいまだ異なる研究者間の一致が見られておらず[4, 13, 17]、今後より詳細な研究が必要である。

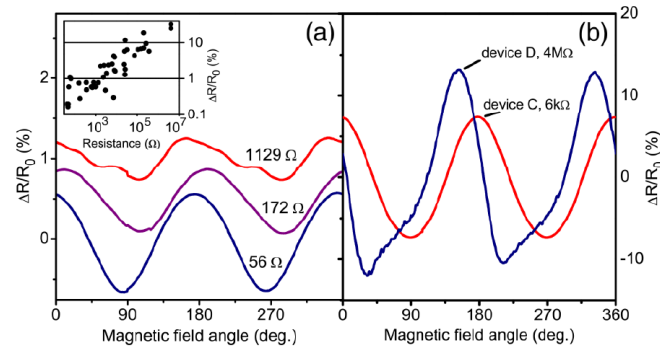


図 7.8 Bolotin ら[14]が観測したパーマロイ微小接点における AMR (a)同一のサンプルにおいて観測された、エレクトロマイグレーションによる抵抗値および AMR の推移 (b) 6 kΩの抵抗値を示す接点および 4 MΩの抵抗値を示すトンネル接合において観測された BAMR

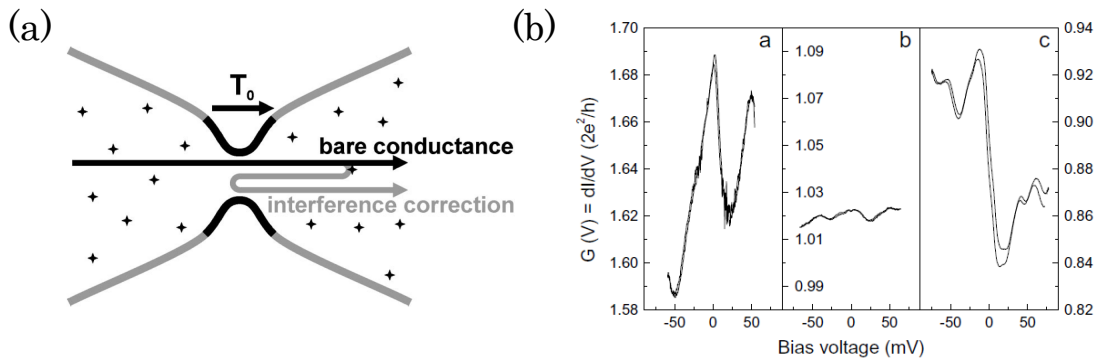


図 7.9 (a) 原子サイズ接点におけるコンダクタンス揺らぎの原理を表す模式図[16] (b) Au 原子サイズ接点において観測されたコンダクタンス揺らぎの例 [15]

## 7.2 有機スピントロニクス

序論で述べたように軽元素からなる有機材料中では電子スピン緩和の要因となるスピン軌道相互作用が弱い。そのためスピン緩和時間が無機材料に比べて長く[18, 19]、スピン素子に適した材料として期待されている。以下にこれまでに行われてきた様々な強磁性金属/有機分子/強磁性金属のサンドイッチ構造(スピンバルブ構造と総称される)の磁気抵抗特性に関する研究の大まかな経緯を述べる。

### 7.2.1 カーボンナノチューブを用いたスピンバルブ

有機分子を用いたスピンバルブは 1999 年に Tsukagoshi ら[20]によって初めて実現された。彼らは一本の多層カーボンナノチューブ (MWCNT; Multiwalled Carbon Nanotube) の両端に Co 電極を蒸着した素子を作製し、素子の電気抵抗の磁場強度依存性を測定した。得られた MR 曲線(図 7.10 (a))には一般的なスピンバルブ構造において見られる抵抗のヒステリシスが観測され、最大で 9 %の磁気抵抗率が得られた。

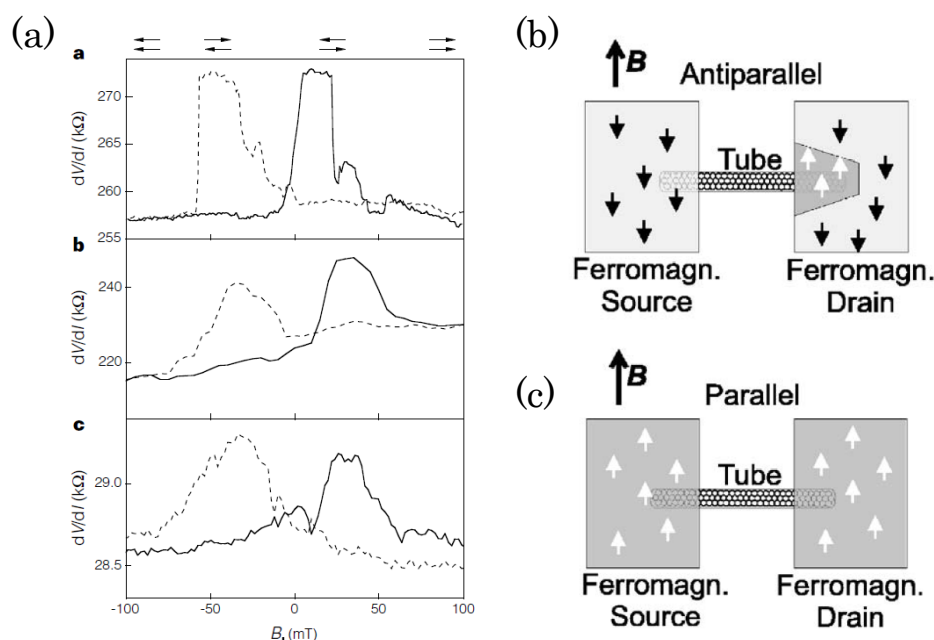


図 7.10 (a) Tsukagoshi らの研究によって得られた Co/MWCNT/Co 接合における MR 曲線。 (b), (c) CNT を用いたスピンバルブ構造の模式図。 (b)は磁場印加により CNT が接続された磁区のうちドレイン側の磁化方向のみが先に反転した状態、また(c)はより強い磁場の印加により両電極の磁化方向が磁場の方向に揃えられた状態を表している。

このように Co/MWCNT/Co 接合がスピバルブとして動作する原理は以下のように考えられている。Tsukagoshi らが用いた MWCNT の径は 30 nm であるが、これは Co の磁区サイズ (50 nm 程度) と同程度である。そのため、MWCNT は Co 電極の単一、あるいはごく少数の磁区に接続されていると考えられる。このような系に磁場を印加すると、図 7.10 (b)に示すように MWCNT の両端の磁区の保持力の違いによりある磁場強度のときに両端の磁区の磁化が反平行になる場合があると考えられる。さらに磁場を強めると両方の磁化が磁界と平行になる。図 7.10 (a)に示す MR 曲線にはこのような両電極の磁化方向の変化が反映されていると考えられている。なお CNT を非磁性層に用いたスピバルブの場合、CNT は準バリスティックな電子の導波路であり、磁気抵抗は CNT・強磁性電極界面におけるスピン依存散乱によって生ずると考えられている[21]。すなわち観測される磁気抵抗は 7.1.2 で述べた CPP-GMR であると考えられている。

## 7.2.2 分子薄膜を用いたスピバルブ

Tsukagoshi らの報告以降、CNT だけでなく有機半導体やポリマーなどを用いたスピバルブ構造が作製され、その特性が調べられた。有機分子膜を用いたスピバルブ構造における初期の報告[22, 23]では、厚さ 100 nm 以上の分子膜が用いられていた。このように分子膜が厚い場合には電子は電極間をトンネルすることはなく拡散伝導が主な伝導機構となり、しかも有機分子の移動度は金属と比較してはるかに低い。一般的に非磁性層がこのような性質を有している場合には、強磁性電極との伝導度のミスマッチによってスピン輸送の効率が大幅に低下することが知られている[24, 25]。そのため厚い分子膜を用いてスピバルブ構造を形成しても磁気抵抗はほとんど観測されなくても不思議ではない[19]。しかしながら初期の報告では数十%の磁気抵抗が観測されていた。

それらの研究では、有機分子層にピンホールが生じている可能性や、強磁性電極を蒸着によって形成する際に電極材料が有機分子層に侵入して電極間の実効的な間隔が変化している可能性があり[3]、観測された磁気抵抗の正確な解釈が困難であった。その後の研究により分子層に電極材料の侵入などがないように注意を払って作製された素子の磁気抵抗の測定が行われ[26]、均一な分子層の厚さが 50 nm 以上の場合には磁気抵抗は全く観測されないことが報告された。

一方、Santos ら[27]はピンホールなどが無い厚さ 1.6 nm ほどの Alq3 分子層を用いた MTJ 素子の作製に成功した。接合の電気抵抗の分子層厚さ依存性や  $I$ - $V$ 特性から求

められたトンネル障壁の高さなどから接合の電気伝導がトンネル機構であることが示され、磁気抵抗の測定では図 7.11 に示すような明瞭なヒステリシスが観測された。Santos らの報告の他にも、厚さ数 nm の均一な rubrene 分子薄膜やオクタンジチオール (ODT) の自己組織化単分子膜 (SAM ; Self-Assembled Monolayer) を非磁性層として用いると TMR と思われる磁気抵抗が観測されることが報告されており[28, 29]、有機分子を用いたトンネル接合において TMR が観測されることは明らかになっている。

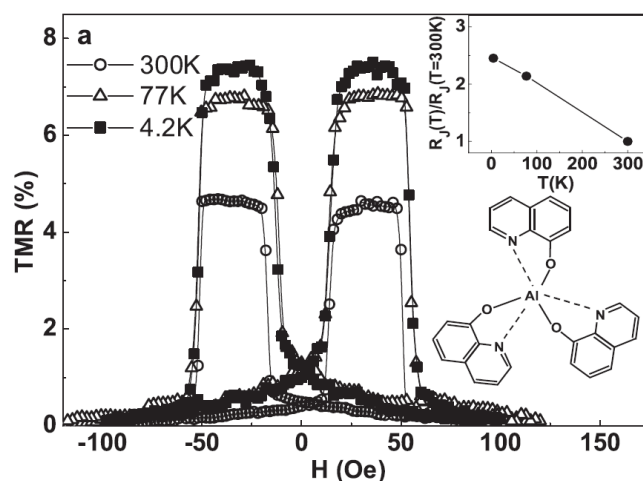


図 7.11 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>/permalloy 接合において観測された MR 曲線 [27]

### 7.2.3 単一分子を用いたスピバルブ

スピバルブ構造の非磁性層に単一分子を用いた実験については、Ni 電極間に C<sub>60</sub> 分子を挟み込んだ系を作製した報告[30]が一例あるが、これは 4 K 以下の温度域にて量子ドットを強磁性体で挟んだ構造における近藤効果について調べることを目的としたものである。アンカー部位を有する分子ワイヤーを強磁性電極間に架橋した系のスピバルブとしての特性を観測した実験は報告されていない。ただし現在、大阪大学の埴田博一教授のグループによって、本研究と同様に単分子接合の磁気抵抗特性の測定が試みられている（詳細は 7.3.4 (d)にて述べる）。

一方理論計算の研究結果は少数ではあるが報告されている。初期の報告[31, 32]では、強磁性電極を用いた単分子接合では電極の磁化方向が平行であるか反平行であるかによって伝導度が倍以上異なり、単分子接合における磁気抵抗が実験的に十分観測可能ことが示された。その後 Rocha ら[33]によって分子の電子構造によって接合の磁気抵抗特性を制御できることが予想され、その報告は大きな注目を集めた。以下に Rocha ら



の報告を例に、単分子接合におけるスピン輸送の機構について述べる。

Rocha らは Ni 電極に図 7.12 (a), (d)のようなほぼ同じ長さで伝導機構の異なる二種類の分子が架橋した単分子接合のスピン輸送特性の計算を行った。まず第 2 章で述べたように図 7.12 (a)の ODT 分子を用いた接合の伝導機構はトンネル機構である。そのため Ni/ODT/Ni 単分子接合では単純にトンネル障壁を介した Ni 電極間の TMR が観測されると予想される。一方図 7.12 (d)のトリフェニルジチオール (tricene) 分子を用いた場合でも、強磁性電極の上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの違いによって磁気抵抗が生じる点は通常の TMR と同じである。ただし、tricene 分子の場合は分子全体に非局在化した  $\pi$  電子を有するため、分子と電極の電子状態の混成により TMR の大きさやバイアス電圧依存性が変化する。このことは図 7.12 (b), (e)の挿入図に示されている。2 種類の接合の磁気抵抗率を比較すると、tricene 分子を用いた場合にはバイアス電圧によっては磁気抵抗率が 600%を超えることがあるが、そのような大きな磁気抵抗率は ODT 分子を用いた場合では観測されないことが分かる。

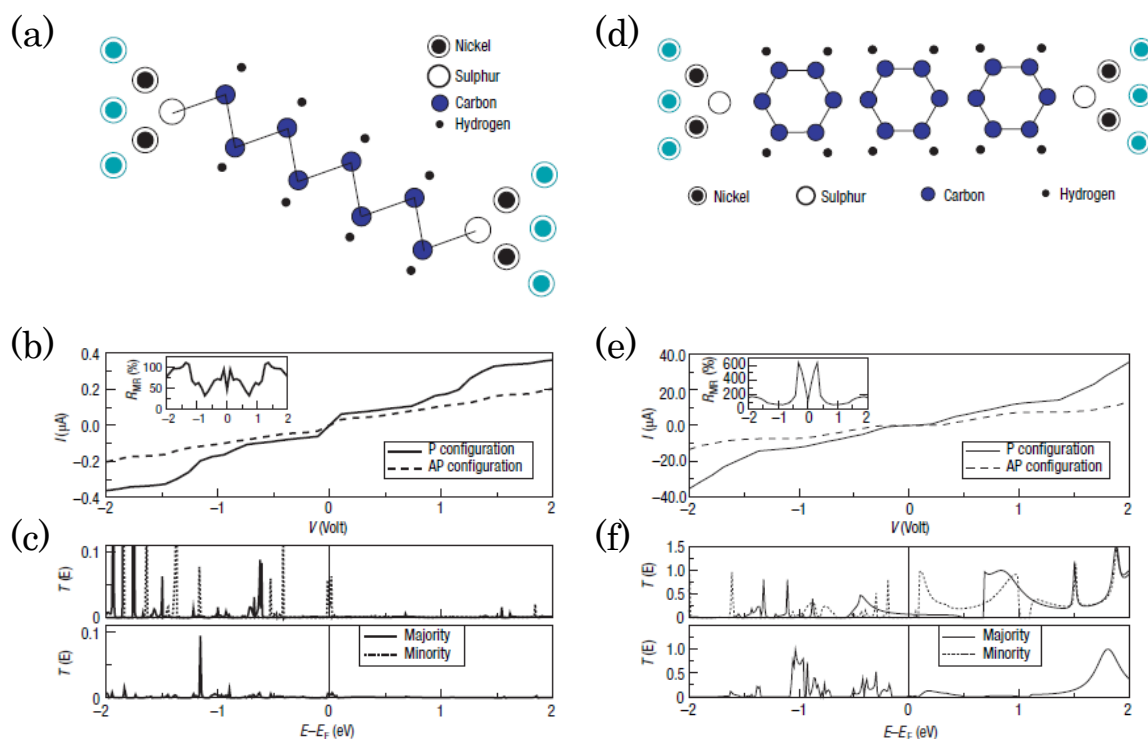


図 7.12 Rocha ら [33] による単分子接合のスピン輸送特性の計算結果。(a),(b),(c) は Ni/ODT/Ni 接合、また(d),(e),(f)は Ni/tricene/Ni 接合の模式図および計算結果である。(b), (e) は Ni 電極の磁化方向が平行な場合 (P) および反平行な場合 (AP) の各々の接合の  $I$ - $V$ 特性を示している。また(c), (f)は Ni 電極の磁化方向が平行な場合 (上段) および反平行な場合 (下段) の各々の接合の  $T(E)$ である。実線および点線はそれぞれ多数スピン電子および少数スピン電子の  $T(E)$ を表す。



単分子接合における磁気抵抗効果の原理は、単純には以下のように考えることができる。まず両電極の磁化方向が平行な場合の接合の透過関数  $T_P(E)$  について考える。図 7.13 (a) に示すように上向きスピン電子および下向きスピン電子の分子・電極間の透過確率をそれぞれ  $t^\uparrow(E)$ ,  $t^\downarrow(E)$  とすると、上向きスピン電子の透過関数  $T^{\uparrow\uparrow}(E)$  および下向きスピン電子の透過関数  $T^{\downarrow\downarrow}(E)$  は左右の電極における同じ向きのスピンを持つ電子の透過確率同士の積で表される。

$$T^{\uparrow\uparrow}(E) = (t^\uparrow)^2 \quad (7.6)$$

$$T^{\downarrow\downarrow}(E) = (t^\downarrow)^2 \quad (7.7)$$

また  $T_P(E)$  は上記の透過関数の合計であり、

$$T_P(E) = T^{\uparrow\uparrow}(E) + T^{\downarrow\downarrow}(E) \quad (7.8)$$

と表される。同様に両電極の磁化の向きが反平行な場合 (図 7.13 (b))、上向きスピン電子の透過関数  $T^{\uparrow\downarrow}(E)$ 、下向きスピン電子の透過関数  $T^{\downarrow\uparrow}(E)$  は、

$$T^{\uparrow\downarrow}(E) = T^{\downarrow\uparrow}(E) = t^\uparrow t^\downarrow \quad (7.9)$$

と表されるが、これは式(7.6), (7.7)を用いて以下のように書き直すことができる。

$$T^{\uparrow\downarrow}(E) = T^{\downarrow\uparrow}(E) = \{T^{\uparrow\uparrow}(E)T^{\downarrow\downarrow}(E)\}^{1/2} \quad (7.10)$$

よって両電極の磁化方向が反平行な場合の透過関数  $T_{AP}(E)$  は、

$$T_{AP}(E) = T^{\uparrow\downarrow}(E) + T^{\downarrow\uparrow}(E) = 2\{T^{\uparrow\uparrow}(E)T^{\downarrow\downarrow}(E)\}^{1/2} \quad (7.11)$$

と表される。

式(7.8)および式(7.11)から、単一分子の電子状態がスピン輸送に大きく関与する場合の接合の磁気抵抗特性が良く理解できる。例えば  $T^{\uparrow\uparrow}(E)$  が有限の値を持っており  $T^{\downarrow\downarrow}(E)$  がゼロの場合には、それらの和で表される  $T_P(E)$  は有限の値を持つが、それらの積で表される  $T_{AP}(E)$  はゼロになってしまう。そのような場合には磁気抵抗は無限大となる。これと類似する状況が図 7.12 (f) の  $\pm 0.1\text{eV}$  の範囲に見られる。電極の磁化方向が平行な場合 (上段)、実線で示されている  $T^{\uparrow\uparrow}(E)$  では  $-0.4\text{eV}$  付近のピークの裾が広がってきているのに対し、点線で示される  $T^{\downarrow\downarrow}(E)$  はこのグラフのスケールでは確認できないほど低い値である。そのため電極の磁化方向が反平行な場合 (下段)、同じ領域における  $T_{AP}(E)$  の値は非常に低くなっている。これが  $\pm 0.5\text{V}$  以下の領域で磁気抵抗率が 600% 以上に達している理由である。

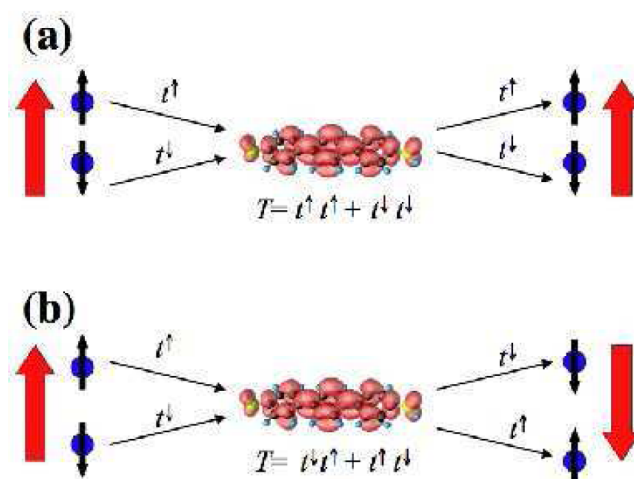


図 7.13 単分子接合における磁気抵抗の原理を表す模式図

このように強磁性電極を用いた単分子接合は、分子や電極の電子状態による磁気抵抗特性の多様な制御が可能であることが予想される。実際に他の分子、他の強磁性金属を用いた電子状態の異なる単分子接合の場合は様々な磁気抵抗特性が得られている。例えば Rocha らの別の報告[34]では Ni/BDT/Ni 単分子接合のアンカー部位である S 原子を Se や Te に置き換えると磁気抵抗率が増大するという結果を得ている。また Dalglish ら[35]は Fe 電極を用いた単分子接合のスピン輸送特性について理論計算を行い、あるバイアス電圧を境に磁気抵抗の符号が反転すること、またその符号反転が起こる電圧値は Fe 電極間に架橋する分子の種類や分子の電極への吸着サイトによって変化することを報告している。

## 7.3 Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピン輸送特性

### 7.3.1 研究の背景：Ni/BDT/Ni 単分子接合の特長

本研究では理論予想のみにとどまっている単分子によるスピバルブを実験的に実現し、そのスピン輸送特性を解明することを目的とする。具体的には MCBJ 法を用いて強磁性電極を用いた単分子接合を作製し、4 K（液体ヘリウム温度）および 77 K（液体窒素温度）にて接合に外部磁場を印加することで、低バイアス域における磁気抵抗の測定を行う。また磁場ゼロの状態および磁場を印加した状態での接合の  $I$ - $V$  特性の測定も行い、それらの結果も踏まえて単分子接合のスピン輸送特性について議論する。

単分子接合の形成には Ni 電極および BDT 分子を用いる。電極に Ni を選んだのは、Fe や Co といった他の強磁性金属よりも単分子の架橋に必要な微小な電極が形成されやすいと考えられるためである。MCBJ 法では金属微小接点は接点部分のネッキング変形によって形成されるが、Au, Ni 等の FCC 金属では実験の方法や条件に関わらずネッキング変形が単原子接点に至るまで継続することが明らかになっている[36]。一方 Fe, W 等の BCC 金属や Co, Mg 等の HCP 金属ではネッキング変形の途中で接点が破断して単原子接点が形成されない可能性がある[37]。これは結晶構造の違いによる接点の塑性変形挙動の違いによるものと推測されるが、その詳細はまだ十分に解明されていない。分子を架橋する電極が単原子接点の形成が可能な金属であることは必須ではないものの、電極間に確実に一個の分子を架橋させるには接点の引き離しによって形成される破断面の面積ができるだけ小さくなるような金属を用いることが望ましいと思われる。またこれまでに単分子の架橋に成功している電極金属（Au, Pt, Pd 等）のほとんどが FCC 金属であることから[38, 39]、FCC 金属である Ni を用いて単分子接合の形成を試みるのが適当であると考えた。

一方 Ni 電極間に架橋する分子として BDT 分子を選んだ理由は以下の二つである。一つには BDT 分子のようなチオール基を有する分子は強磁性金属上に自己組織化単分子膜を形成することが知られており[40, 41]、これまでの実験で用いてきた MCBJ 法による単分子接合の作製法を用いることができると予想されるためである。ただし Ni/BDT/Ni 単分子接合はこれまでに作製された例がなく、接合の電気伝導度や安定性に関しては不明である。またもう一つの理由は、BDT 分子は 7.2.3 で述べた *tricene* と同様に  $\pi$  共役系であることから、Ni/BDT/Ni 接合が単純なトンネル障壁を非磁性層として用いた MTJ よりも大きな磁気抵抗率を示す可能性を有していることである。実際に Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピン輸送特性に関する理論研究においては磁気抵抗率が 40 % [42] あるいは 400 % 以上 [32, 34] となることが予想されており、磁気抵抗の観測が

実験的に可能であることが期待される。

単一分子は両側の強磁性電極の単一の磁区と結合するため、単分子接合においては7.2.1 で述べた一本の CNT を用いたスピンバルブと同様の原理で抵抗の変化が観測されることが期待される。すなわち接合に印加する磁場を強めていくと両側の磁区の保磁力の違いによりある磁場強度で片方の磁区の磁化の向きが先に反転し、電極の磁化方向が反平行の状態が形成されることが予想される (図 7.14 (a))。その場合さらに磁場強度を強めると両電極の磁化方向が平行な状態となる (図 7.14 (b))。そのため単分子接合に印加する磁場強度を掃引することでこれらの二つの状態が実現され、接合の磁気抵抗が観測される可能性がある。

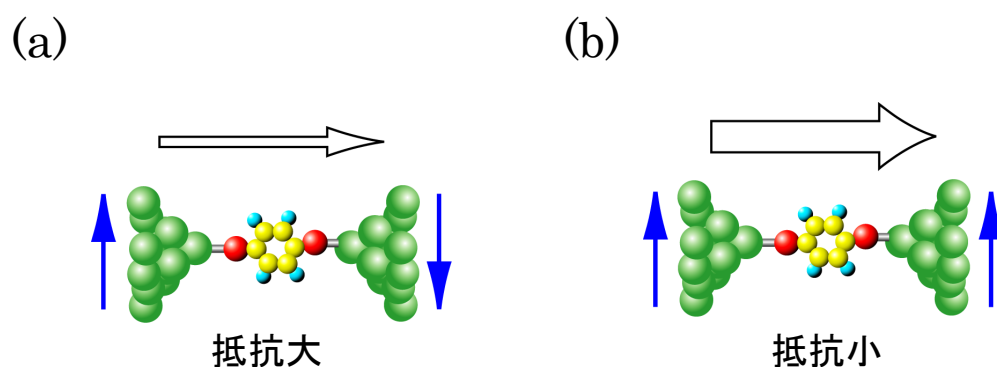


図 7.14 理論的に予想されている Ni/BDT/Ni 単分子接合のスピン輸送特性を表す模式図。青矢印は電極の磁化方向を、白矢印は電流の大きさを表す。(a) 電極の磁化方向が反平行な場合 (b) 電極の磁化方向が平行な場合

### 7.3.2 Au および Ni 単原子接点のコンダクタンス測定

第 4 章で述べたように本研究ではまず単分子接合の磁気抵抗特性の測定が可能な MCBJ 装置の作製を行った。そこでまずは完成した MCBJ 装置および MCBJ サンプルのテストのための実験を行った。図 7.15 に室温・大気中にて Au 単原子接点のコンダクタンス測定を行った結果を示す。接点が破断する直前のコンダクタンストレースには  $1 G_0$  の位置にプラトーが頻繁に観測された。コンダクタンスヒストグラムにはよく知られている  $1 G_0$  の整数倍にピークを有する構造が見られ、これは Au 単原子接点が観測されていることを示している。

次に温度 4 K において Ni 単原子接点のコンダクタンス測定を行った。得られた結果を図 7.16 に示す。コンダクタンストレースには  $1 G_0 \sim 2 G_0$  付近に最終プラトーが観測され、コンダクタンスヒストグラムにはやはり  $1 G_0 \sim 2 G_0$  付近にブロードではあるが明瞭なピークが観測された。このピークの位置と形状は共にこれまでに報告されている Ni 単原子接点のコンダクタンス測定結果[43-46]とよく一致している。このように Ni 単原子接点が  $1 G_0$  よりも高いコンダクタンスを有するのは不完全に開いた複数のチャネルが伝導に寄与しているためと考えられている[47]。

このようにテスト測定において得られた Au および Ni のコンダクタンス値はともに正常な値を示しており、図 7.15 (a)および図 7.16 (a)に示したコンダクタンストレースにも特に異常なノイズ等は見られない。これらの観察から新たに作製した装置には電氣的、機械的な面に問題が無いこと、また使用した Ni サンプルにも特に問題がないことが確かめられた。

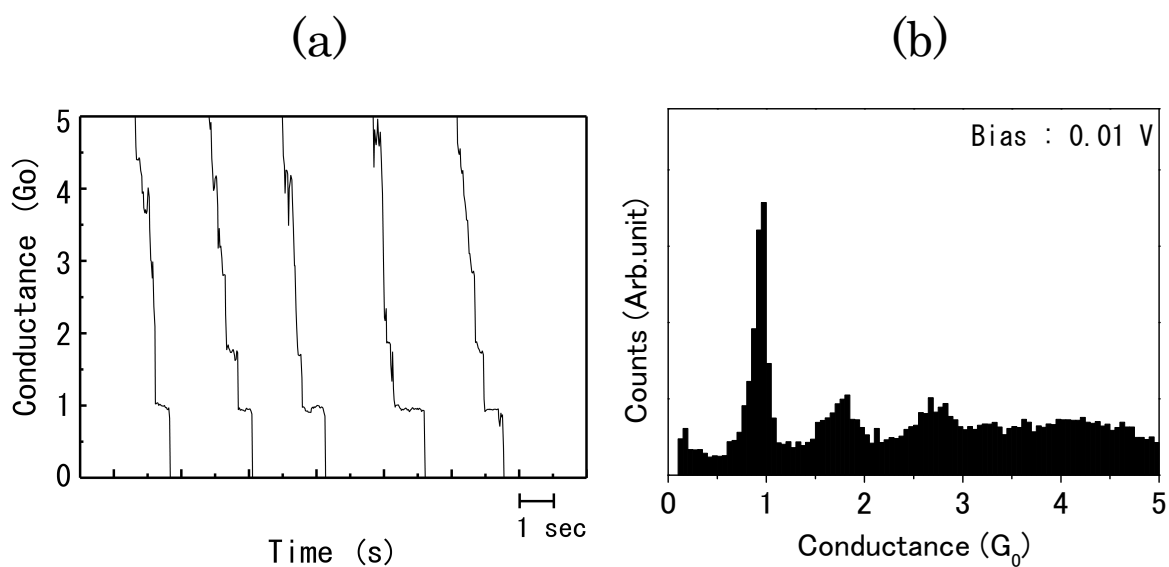


図 7.15 (a)室温・大気中にて Au 単原子接点において観測されたコンダクタンストレースの例、および(b) 447 レースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

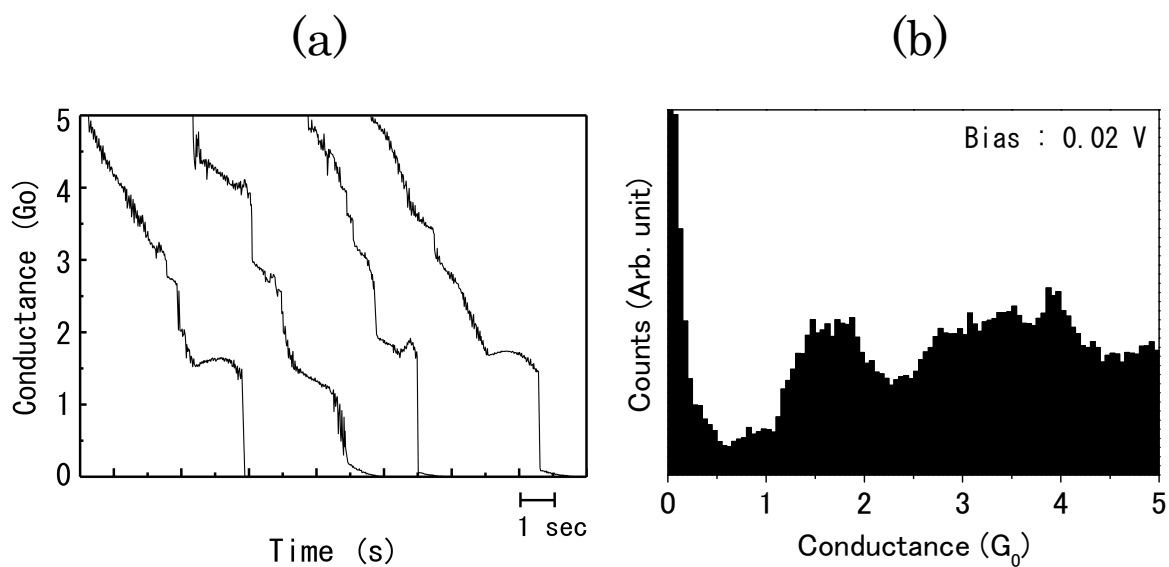


図 7.16 (a)温度 4 K にて Ni 単原子接点において観測されたコンダクタンストレースの例、および(b) 305 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

### 7.3.3 Ni/BDT/Ni 単分子接合の形成

次に外部磁場を印加しない状態で Ni/BDT/Ni 単分子接合の作製を試みた。電極への分子の架橋は以前の研究と同様の方法で行った。まず 0.5 mM の BDT 分子（東京化成）を含むエタノール（和光純薬工業、純度 99.8 %）溶液を用意する。エタノールを溶媒として用いたのは、チオール基を有する分子を Ni 表面に吸着させる際にはエタノールが溶媒として適していることが自己組織化単分子膜の作製に関する研究[40, 41]によって経験的に知られているためである。次にサンプル基板を押し曲げて Ni 電極を引き伸ばし、Ni 接点が破断する直前に溶液を接点部分に滴下する。その後溶液中で接点を破断させて破断面へ分子を吸着させる。その溶液が完全に蒸発する前に装置全体を真空排気する。真空度が  $5 \times 10^{-6}$  Torr を下回った後にチャンバー内に 1 Torr 未満の熱交換ガス（He）を導入し、装置をガラスデュワーに挿入して寒剤（液体窒素および液体ヘリウム）を用いて装置全体を冷却する（第 4 章 図 4.5 参照）。装置が熱平衡状態に達したことが温度センサーによって確認された後、接合に一定のバイアス電圧 0.1 V を印加した状態でステッピングモータを用いてゆっくりと電極間距離を狭めていく（第 4 章 4.2 参照）。接合間にトンネル電流が観測されるとステッピングモータは自動的に停止し、電極の接近が完了する。その後ピエゾアクチュエーターを用いて 0 ~ 0.1  $G_0$  の範囲で電極の接近・引き離しを行い、一定のバイアス電圧 0.02 V を印加した状態で接合のコンダクタンス変化を記録した。

得られた結果を図 7.17 に示す。電極を引き離す際に得られたコンダクタンストレースには 0.02  $G_0$  前後に分子の架橋を示すと思われるプラトーが観測され、コンダクタンスヒストグラムには 0.02  $G_0$ 、および 0.04  $G_0$  付近にピークが観測された。このようなトレースおよびヒストグラムの構造は、図 7.18 に示す分子を含まない溶媒を接点に付着させて行った実験では観測されなかった。第 5 章でも述べたようにこのような 1  $G_0$  以下の領域で特定のコンダクタンスの整数倍の位置に現れるピークはそれぞれ一個および二個の分子が電極間に架橋していることを示すことが知られている。そのため 0.02  $G_0$  に観測されたコンダクタンスプラトーおよびヒストグラムのピークは Ni/BDT/Ni 単分子接合のコンダクタンス値に対応していると考えられ、Au 電極を用いた場合と同様の方法で Ni/BDT/Ni 単分子接合を形成することが可能なことが示された。

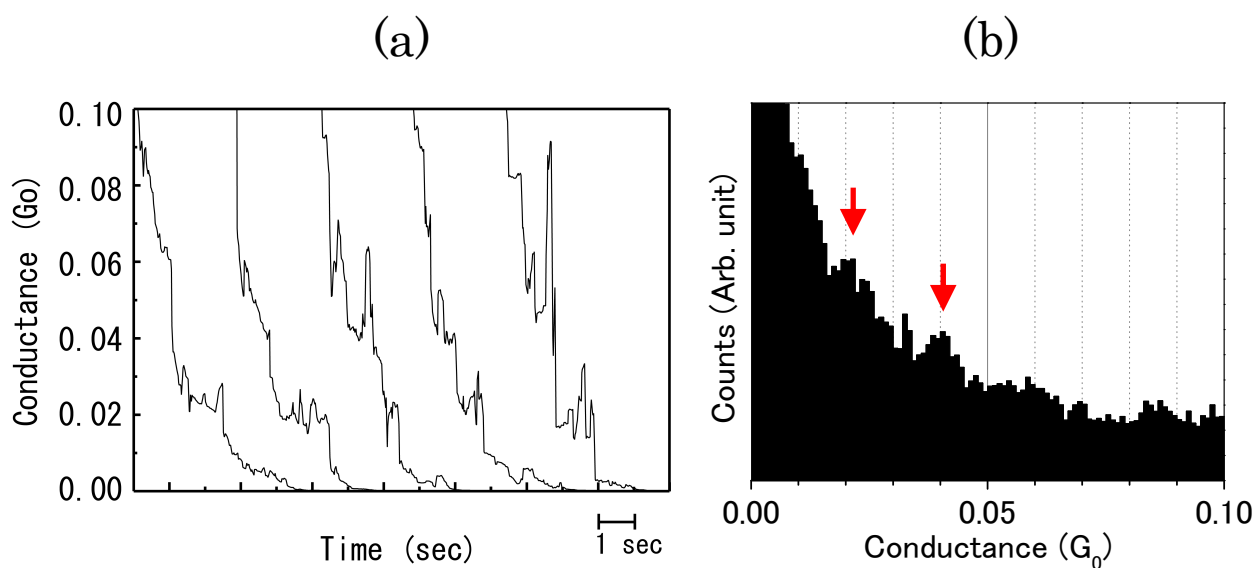


図 7.17 温度 77 K における Ni/BDT/Ni 接合のコンダクタンス測定の結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 242 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム

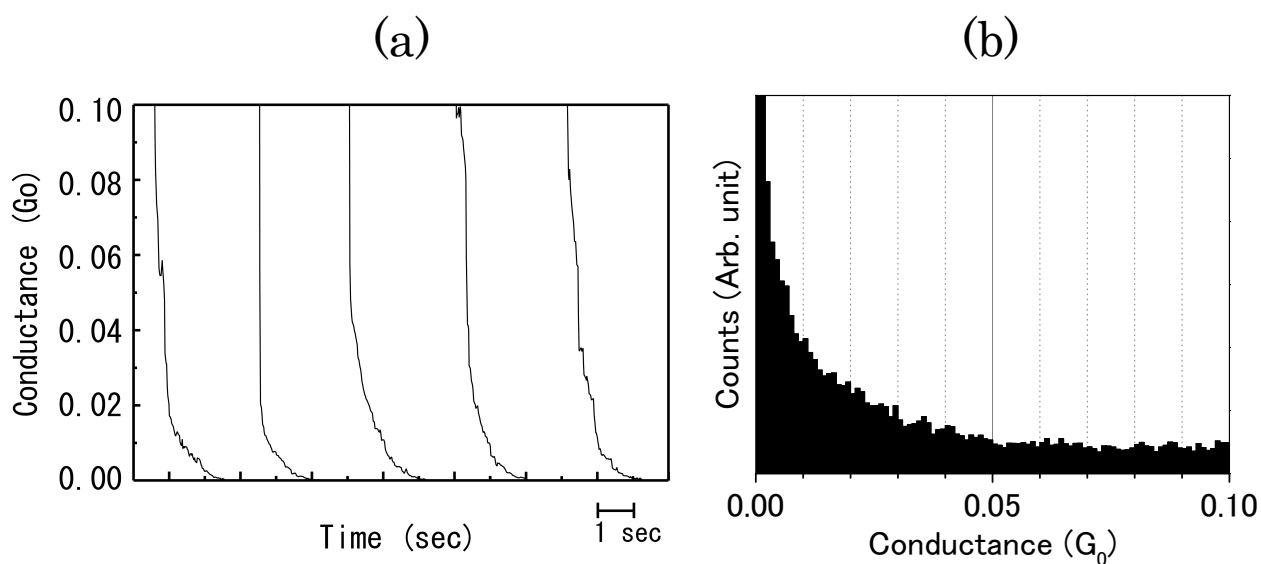


図 7.18 電極にエタノールのみを滴下した場合のコンダクタンス測定結果 (a) 観測されたコンダクタンストレースの例 (b) 259 トレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラム



### 7.3.4 Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性

#### (a) 温度 4 K における磁気抵抗の直接測定を試み

次に温度 4 K にて単分子接合の磁気抵抗特性の直接観測を試みた。単分子が架橋された状態を示していると考えられる  $0.02 G_0$  前後にプラトーが現れた時点で電極間距離を固定し、外部磁場を 0 T から 0.5 T までスイープした。なお外部磁場は接合に流れる電流に垂直な方向に印加されている。

磁場強度を増加に伴うコンダクタンスの変化を図 7.19 に示す。接合のコンダクタンスは 0.07 T で約  $0.6 G_0$  に達しており、0.1 T では既に  $10 G_0$  を超している。その後もコンダクタンスは増加し続け、およそ  $100 G_0$  で飽和した。この値は電極同士を機械的に押し付けて飽和するコンダクタンス値とほぼ同じであることから、観測されたコンダクタンスの大きな変化は磁歪による電極の変形が原因であると考えられる。なお電極同士が接触するまでにコンダクタンス変化が不規則な挙動を示しているのは、分子・電極結合形状の変化や二個以上の分子が架橋されたことを表しているのではないかと推測される。

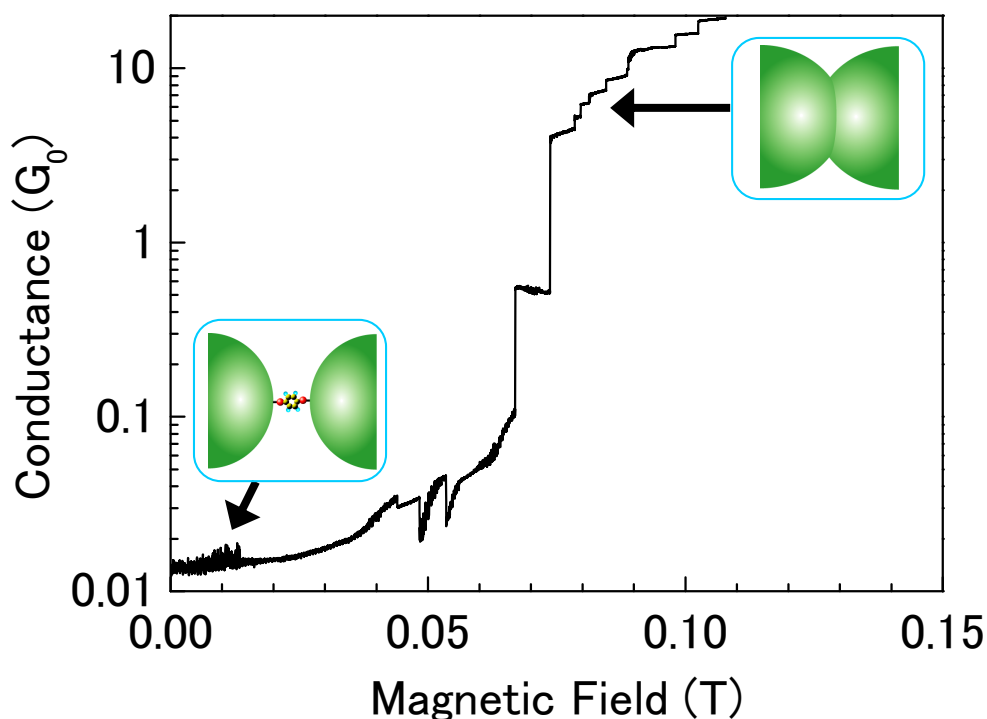


図 7.19 単分子接合を保持した状態で磁場強度をスイープした場合のコンダクタンスの変化

## (b) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性 I ; 4K, 磁場増加

単分子接合を保持した状態で磁場強度を変化させた場合、観測されるコンダクタンスの変化は電極の磁歪が主な要因であることが明らかになった。そこでスピン輸送のみに起因したコンダクタンス変化を観測するために、図 7.20 に示すように磁場を変化させる際には接合を切り離しておき、異なる強さの磁場中で形成された単分子接合のコンダクタンスを比較することで接合の磁気抵抗率を求めることを試みた。ただしよく知られているように原子・分子サイズ接点のコンダクタンスの値は接点を形成する度にばらつきが生じる。そのため一定強度の磁場中で接合を多数回作製することで、各々の磁場強度における接合のコンダクタンスを統計的に求めることにした。

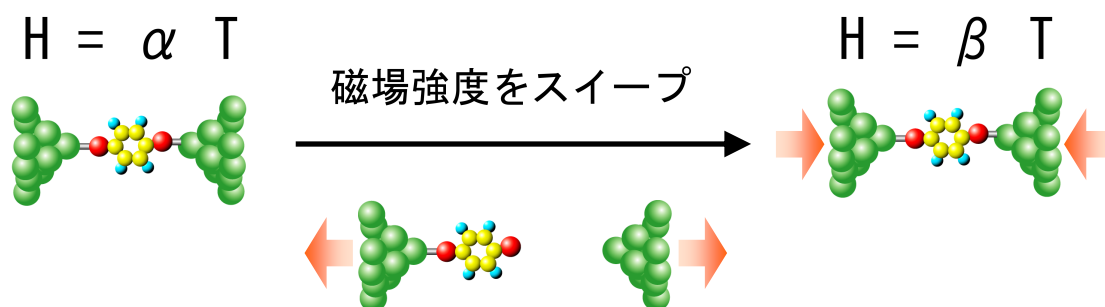


図 7.20 電極変形の影響を受けない磁気抵抗の測定法を表す模式図

コンダクタンス測定は 0 T、0.03 T、0.25 T の三種類の磁場強度にて異なるサンプルを用いて行った。測定結果を図 7.21 に示す。(a), (c), (e)のコンダクタンストレースを比較すると、プラトーが頻繁に観測される位置が磁場強度によって異なることが分かる。(b), (d), (f)に示すコンダクタンスヒストグラムには 0 T の場合には 0.019  $G_0$ 、0.03 T の場合には 0.012  $G_0$ 、0.25 T の場合には 0.030  $G_0$  にピークが観測された。なおこれらの値は各々のピークに対して Gaussian 関数を用いたフィッティングを行うことによって求めている。

0 T, 0.03 T, 0.25 T にて得られたコンダクタンス値を磁場強度に対してプロットした MC プロット、および抵抗値を磁場強度に対してプロットした MR プロットを図 7.22 に示す。0 T から順に抵抗の変化を追うと、0.03 T で抵抗はいったん上昇し、0.25 T では逆に下降していることになる。これは 7.1.3 で述べたようなスピバルブ構造において得られる典型的な MR 曲線の一部を表している可能性がある。仮に電極の磁化方向が 0.03 T にて反平行、0.25 T にて平行であるとすると、式(7.5)の TMR の式から得られる磁気抵抗率は  $100 \times (0.030 - 0.012) / 0.012 = 150 \%$  となる。ただし測定を行った点数が三点のみであるため、これらのデータのみから Ni/BDT/Ni 接合がスピバルブとして機能していると断定することはできない。

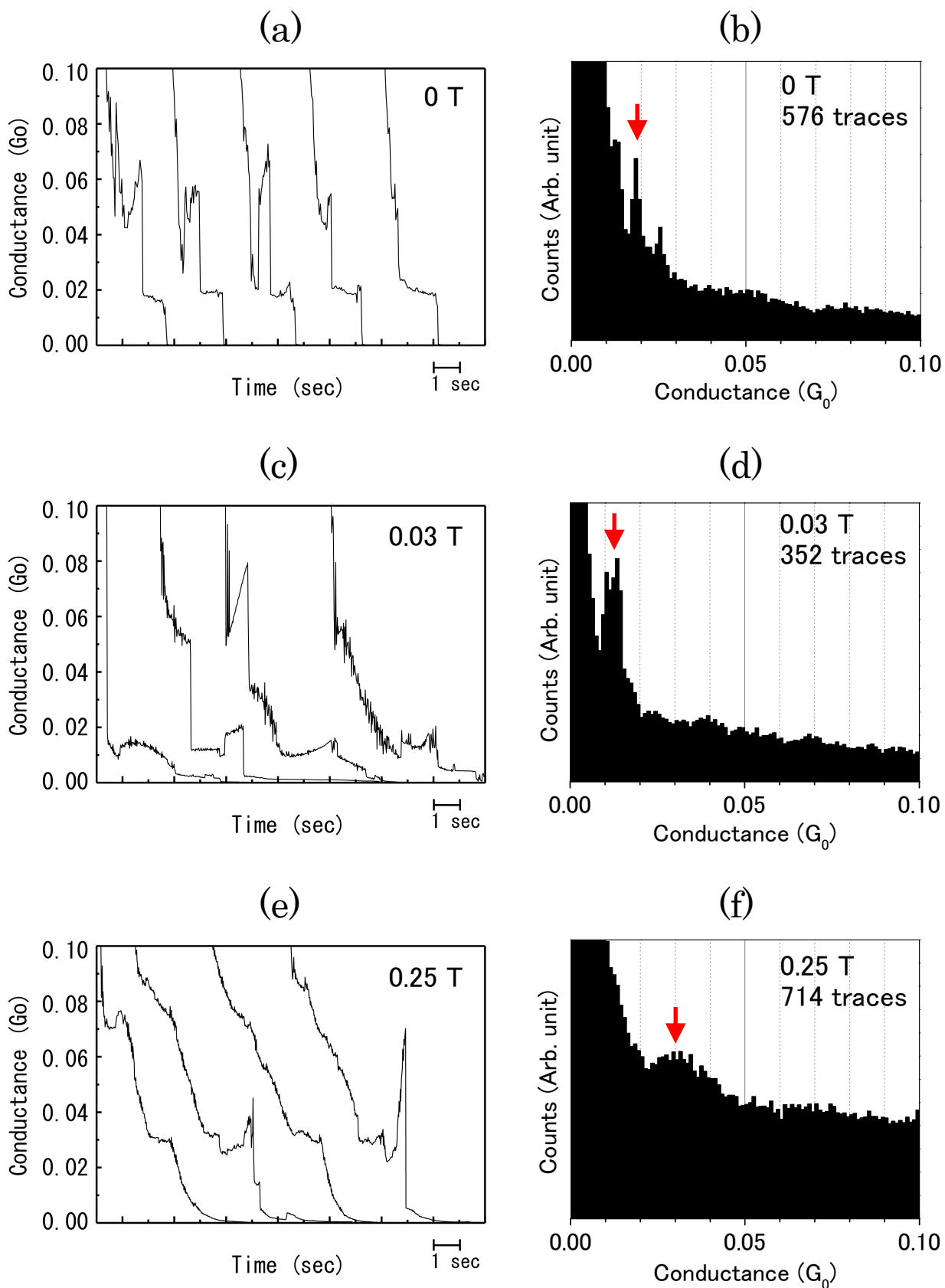


図 7.21 3 種類の磁場強度における Ni/BDT/Ni 単分子接合のコンダクタンス測定の結果。(a),(b)は 0 T、(c),(d)は 0.03 T、(e),(f)は 0.25 T にて得られた結果である。各々の測定において観測された典型的なコンダクタンストレースを(a),(c),(e)に、またコンダクタンスヒストグラムを(b),(d),(f)に示す。

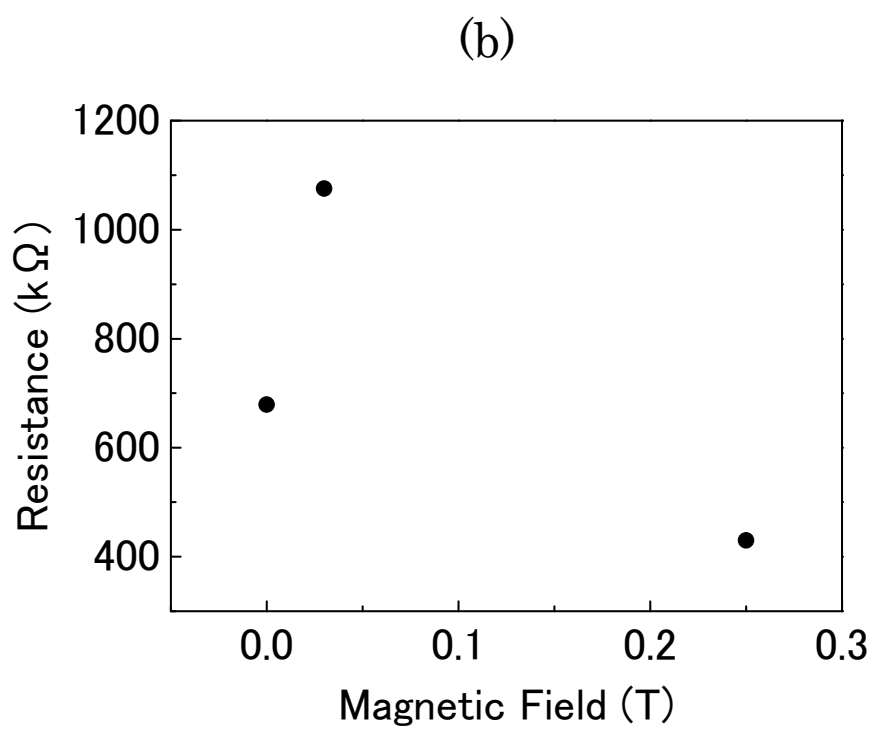
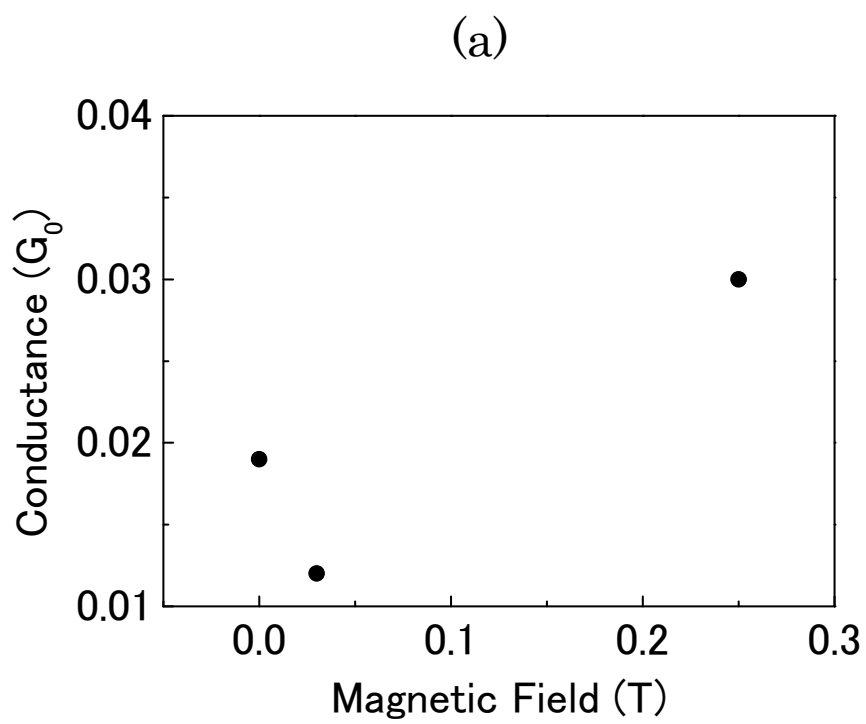


図 7.22 (a) 温度 4 K での測定から得られた Ni/BDT/Ni 接合の MC プロット  
および (b) MR プロット

### (c) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性Ⅱ；77K, 磁場増加

単分子接合がスピバルブの動作をしているかどうかを確かめるには、コンダクタンスの測定点をより細かく取る必要がある。しかし温度 4 K では同一のサンプルを用いて複数の磁場強度でコンダクタンス測定を行うことが難しい。これは 4 K においてはいったん何らかの原因により分子が Ni 接点近傍から離れてしまうと再び単分子接合が形成される確率が極めて低いことが前節で述べた実験によって明らかになったためである。

そのため接合の磁気抵抗特性のより詳細な測定は 77 K において行うことにした。77 K では電極表面上での分子が移動しやすくなり、単分子の形成・破断を 4 K の場合よりも長時間繰り返すことができると期待される。ただし 77 K において磁気抵抗が観測されるかどうかについては、単分子接合の磁気抵抗の温度依存性の強さにも依存する。一般的に磁気抵抗率の温度上昇による減少の度合いは用いる系によって大きく異なる[48]。有機分子を用いた MTJ を例に挙げると、7.2.2 で述べた Santos ら[27]が作製した均一な Alq<sub>3</sub> 分子薄膜を用いた MTJ の TMR は 4 K にて 7.5 %、77 K にて 6.8 %と報告されている。すなわち 77 K での TMR は 4 K での TMR のおよそ 9 割にしか減少していない。一方同じく 7.2.2 で挙げた Petta ら[28]による Ni/SAM/Ni 接合の磁気抵抗は強い温度依存性を示しており、温度 30 K ではすでに磁気抵抗の観測が困難になりつつある。彼らが観測した磁気抵抗の強い温度依存性には非磁性層内の欠陥が関係していると考えられた。非磁性層内の欠陥による電子状態を介してスピンの依存しない電子トンネリングが可能な系では、温度が上昇するとフェルミ端の広がりによってより多くの欠陥状態に電子がトンネルできるようになり、スピン依存トンネリングによる磁気抵抗の低下に繋がると考えられる[49]。しかしながら単分子接合における非磁性層は欠陥や不純物が入ることのできない一個の分子であるため、上記のような要因によって磁気抵抗に温度依存性が生じることはないと考えられる。そのためより広い温度範囲において観測可能な磁気抵抗が得られることが期待される。

まず 0 T から磁場強度を 0.03 T または 0.015 T のステップで等間隔に増加させていきながらコンダクタンス測定を行った。磁場強度と温度以外の条件は全て 4 K での実験と同じである。実験に用いた 3 サンプル (A, B, C とする) のうち、サンプル A および B については 0 T~0.15 T までの合計 6 種類の磁場強度においてコンダクタンス測定を行った。またサンプル C については 0 T~0.06 T までの合計 5 種類の磁場強度においてコンダクタンス測定を行った。なお磁場を印加しない状態では電極の磁化方向は特定の方向に揃えられてないと考えられる。したがってあらかじめ電極の磁化方向を測定中の磁場印加方向と反対向き、あるいは反対向きに近い状態にしておくために、サンプルには測定前に -0.25 T の磁場を印加している。

図 7.24 ~ 図 7.26 は各々の測定によって得られたコンダクタンスヒストグラムである。

またヒストグラムにて観測されたピーク位置を磁場強度に対してプロットした MC プロットを図 7.23 (a)に示す。まず磁場 0 T ではサンプル A, B, C ともに  $0.02 G_0 \sim 0.025 G_0$  付近にピークが観測されている。それらのピークの位置は磁場強度の増加とともに低コンダクタンス側にシフトし、サンプル A では 0.03 T にて、サンプル B では 0.06 T にて、またサンプル C では 0.45 T にてコンダクタンスは最小値を示した。コンダクタンスの最小値には多少のばらつきがあるものの、いずれの値も  $0.02 G_0$  を下回っているという点で共通している。このような傾向は 4 K での測定において 0.03 T にてコンダクタンスが最小値を示したことでよく一致している。さらに磁場強度を増加させるとサンプル A, B のコンダクタンスは増加していき、磁場強度 0.15 T においてはサンプル A では  $0.034 G_0$ 、サンプル B では  $0.029 G_0$  のコンダクタンスが得られた。これらの値は 4 K での測定において 0.25 T にて得られたコンダクタンス値  $0.030 G_0$  と同程度である。以上のコンダクタンス変化を MR プロットとして表すと図 7.23 (b)のようになり、通常のスピンバルブ構造において観測される抵抗変化の挙動と類似している。

観測された抵抗の変化が電極の磁化方向が平行、反平行になることに起因していると考え、サンプル A、B ではそれぞれ 0.03 T および 0.06 T において電極の磁化方向が反平行、もしくは反平行に近い状態になっていると考えられる。また既に述べたように、最大の磁場強度 0.15 T での抵抗値は 4 K での測定においてより強い磁場強度 0.25 T にて得られた抵抗値と同程度であることから、0.15 T ではすでに両電極の磁化は飽和状態に達している、即ち電極の磁化方向が平行な状態が実現されていると考えられる。この場合サンプル A, B での磁気抵抗率は式(7.5)よりそれぞれ 88.9 %, 81.3 %と求められる。

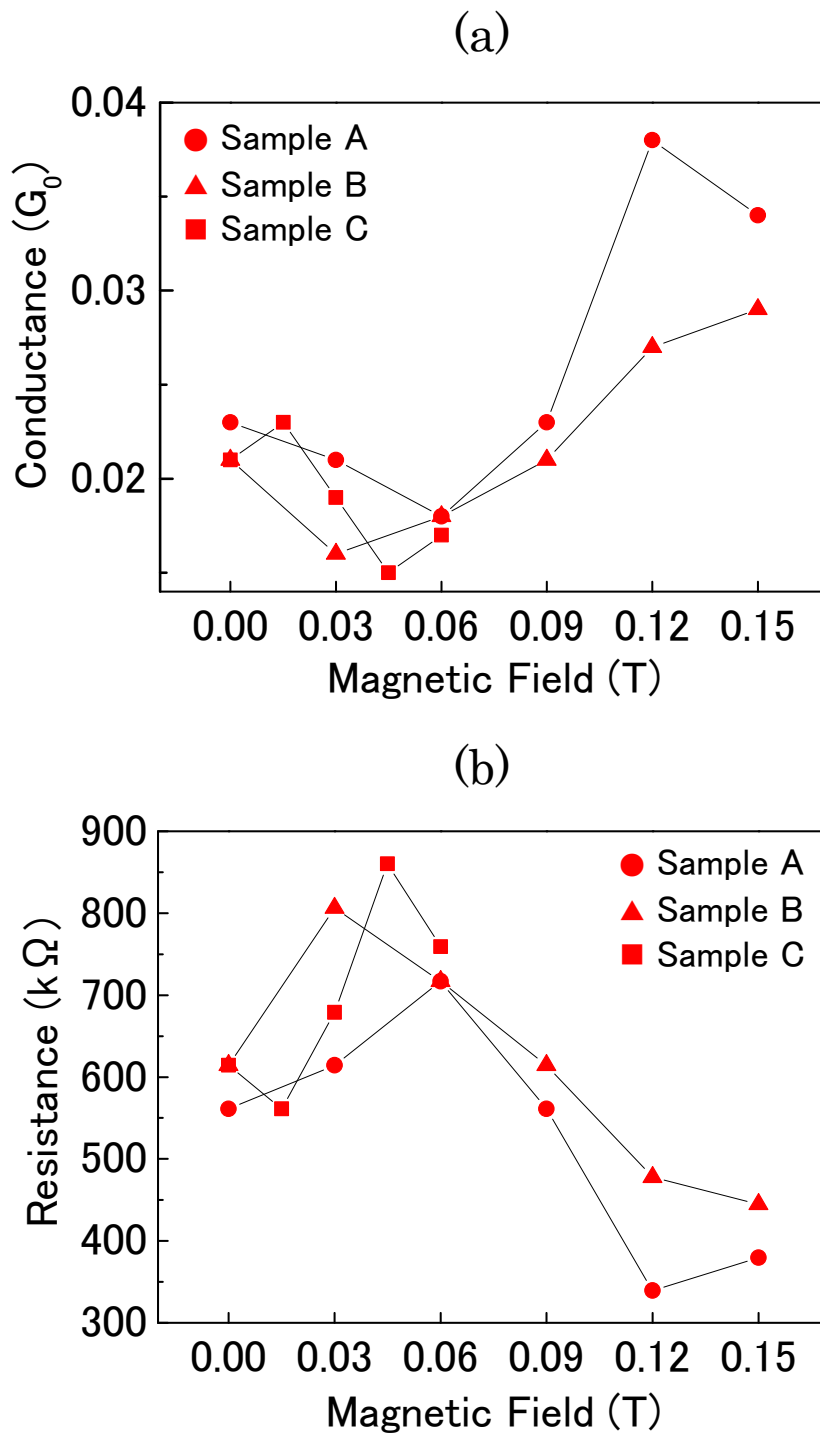


図 7.23 磁場強度を増加させていきながら行ったコンダクタンス測定から得られた Ni/BDT/Ni 接合の(a)MC プロット、および(b)MR プロット。

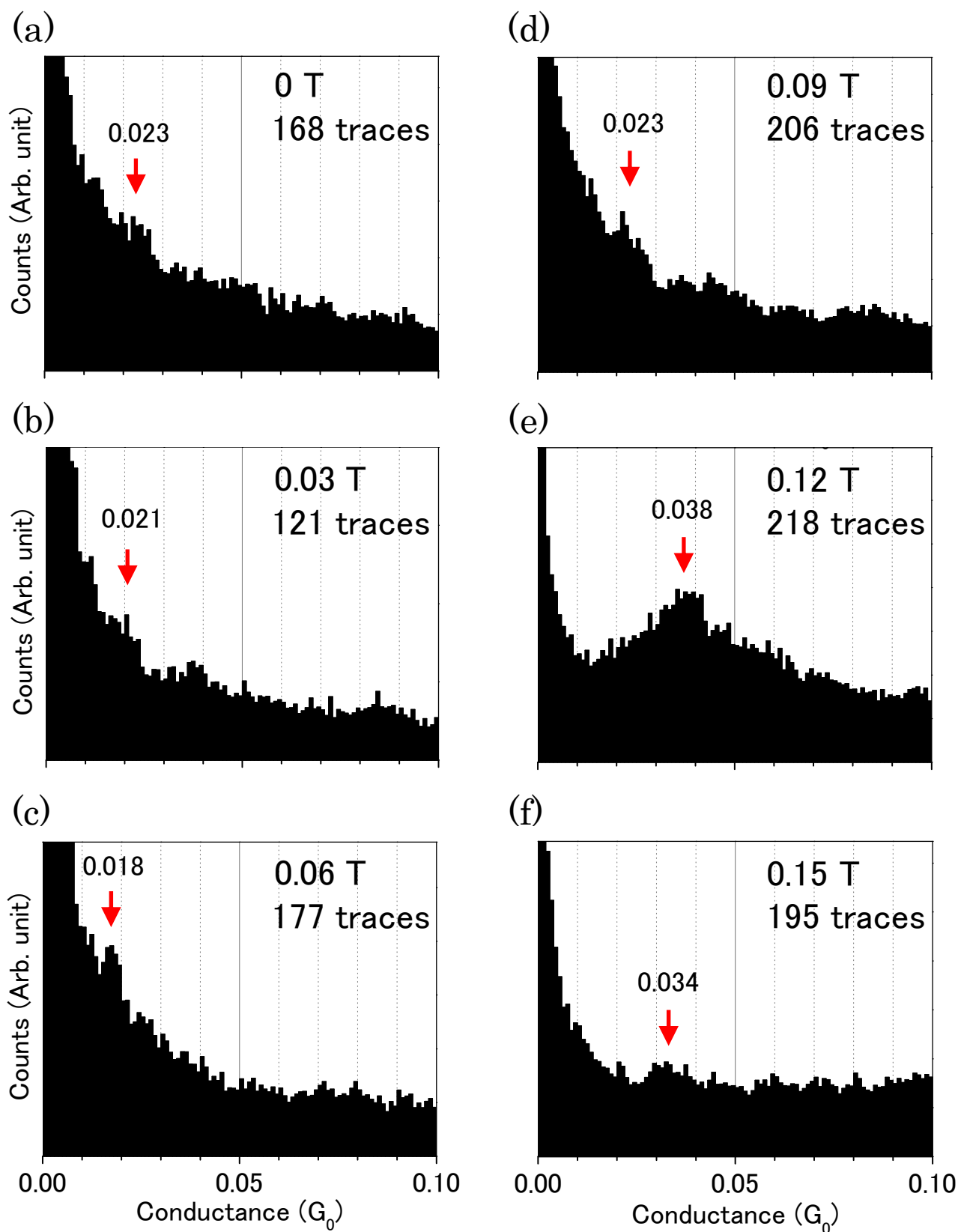


図 7.24 サンプル A にて、外部磁場を 0 T から 0.03 T ずつ増加させていながらコンダクタンス測定を行った場合に得られたヒストグラム



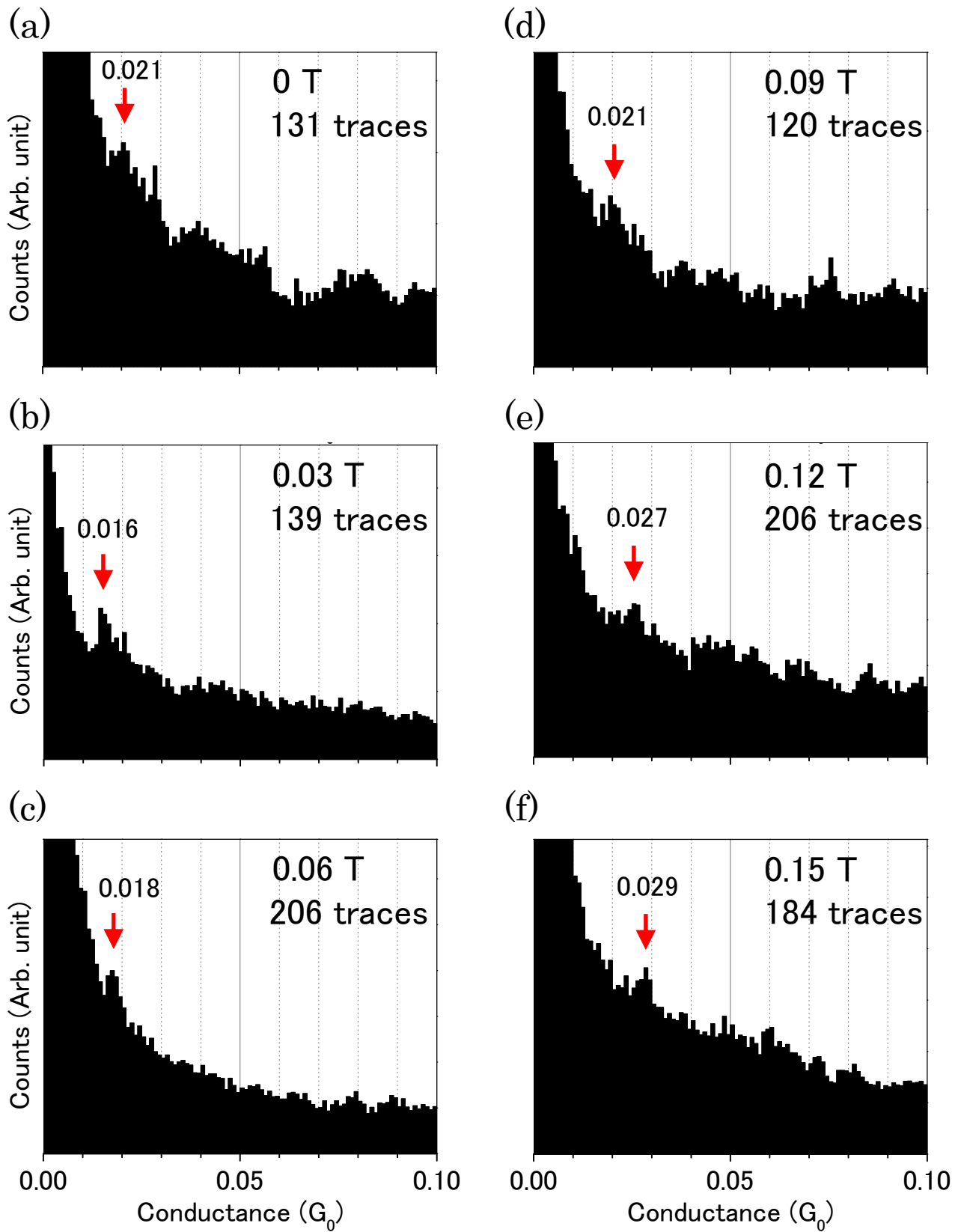


図 7.25 サンプル B にて、外部磁場を 0 T から 0.03 T ずつ増加させていながらコンダクタンス測定を行った場合に得られたヒストグラム

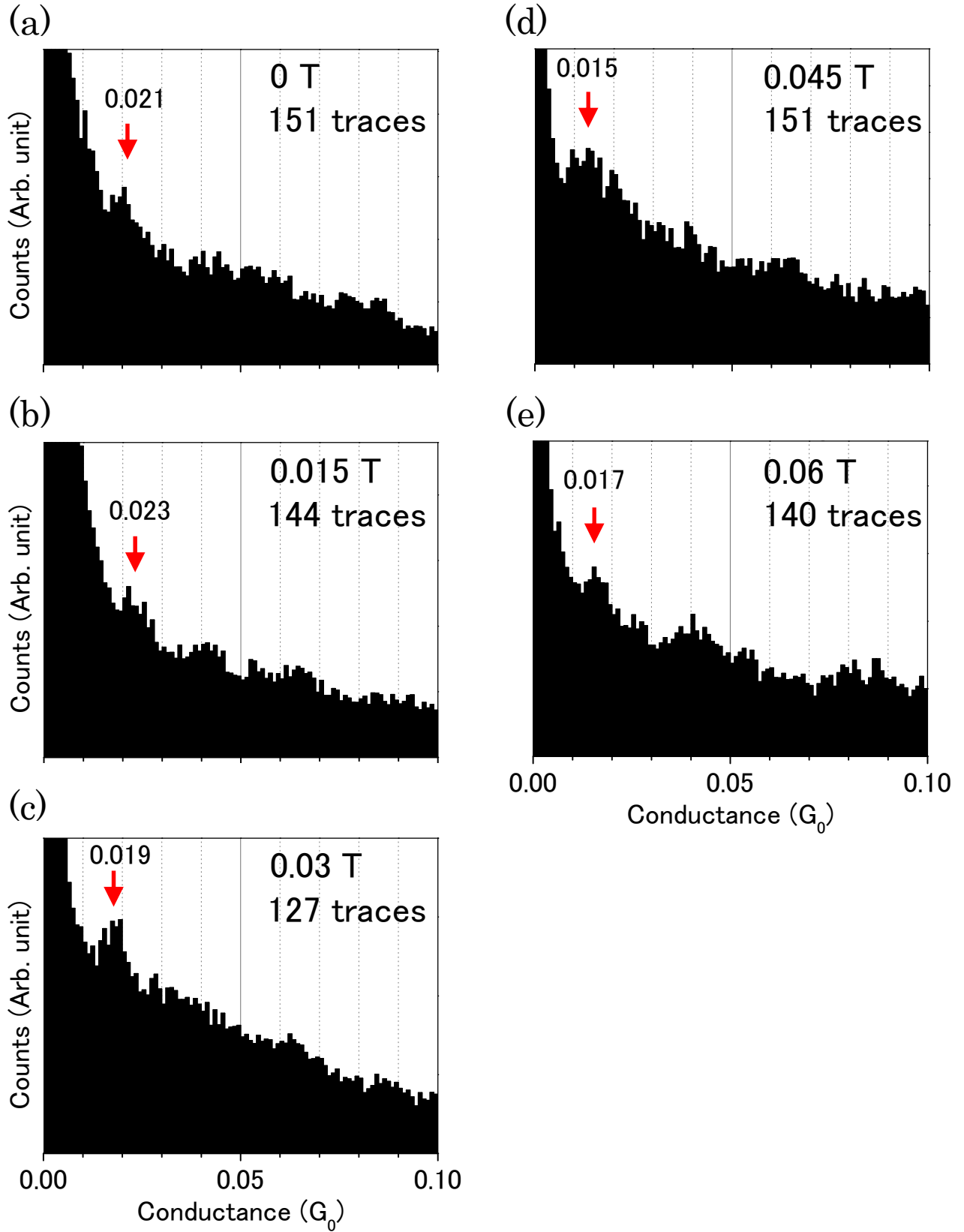


図 7.26 サンプル C にて、外部磁場を 0 T から 0.015 T ずつ増加させていながらコンダクタンス測定を行った場合に得られたヒストグラム

#### (d) 単分子コンダクタンスピークの磁場依存性Ⅲ；77K, 磁場減少

次に磁場強度を徐々に減少させていきながら接合のコンダクタンス測定を行った。使用した2サンプル(D, Eとする)のうち、サンプルDについては0.15 Tから0 Tまでの6点にてコンダクタンス測定を行い、サンプルEについては0.06 Tから0 Tまでの5点にてコンダクタンス測定を行った。

測定により得られたコンダクタンスヒストグラムを図7.29および図7.30に、またヒストグラムにて観測されたピーク位置をプロットしたMCプロットを図7.27に示す。コンダクタンスの推移には多少の揺らぎが見られるものの、磁場強度を増加させながら測定を行った場合とは異なりいずれのサンプルにおいても0.03 T～0.06 Tにてコンダクタンスが0.02  $G_0$ 以下に低下することはなかった。

このような違いはA～Eの全てのサンプルの測定結果をまとめたMRプロット(図7.28)を見るとよく分かる。0 Tおよび0.15 TではサンプルA, B, Dの抵抗値に大きな差はないが、0.03 T～0.06 TにおいてはサンプルA, B, Cの抵抗値がサンプルD, Eの抵抗値を明らかに上回っていることが分かる。この傾向は各々の磁場強度における測定点の平均値から求めたMR曲線(赤線および青線)からも明らかである。このように単分子コンダクタンスピークの磁場依存性から求められたMR曲線には磁場強度のスイープ方向によるヒステリシスが観測されており、このことはNi/BDT/Ni単分子接合が電極の磁化方向によって電気伝導度に変化するスピバルブとして機能している可能性を示している。

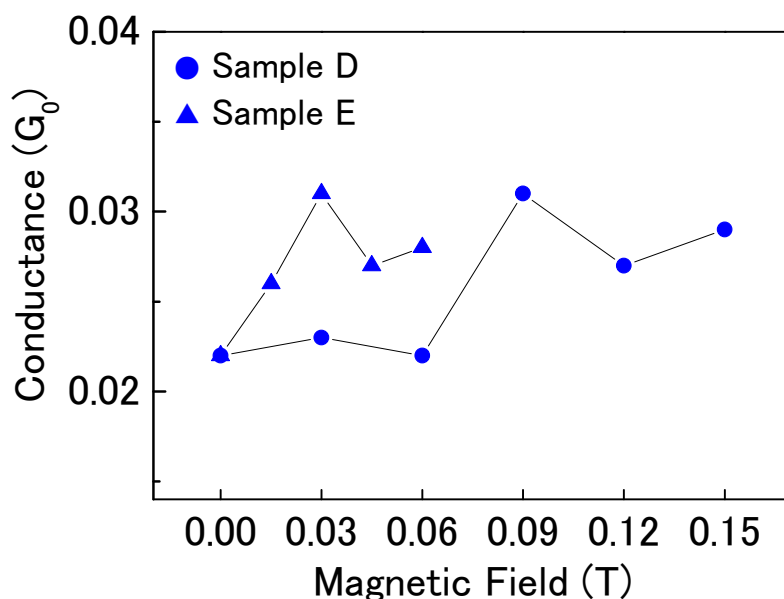


図 7.27 磁場強度を減少させていきながら行ったコンダクタンス測定から得られたNi/BDT/Ni接合のMCプロット。

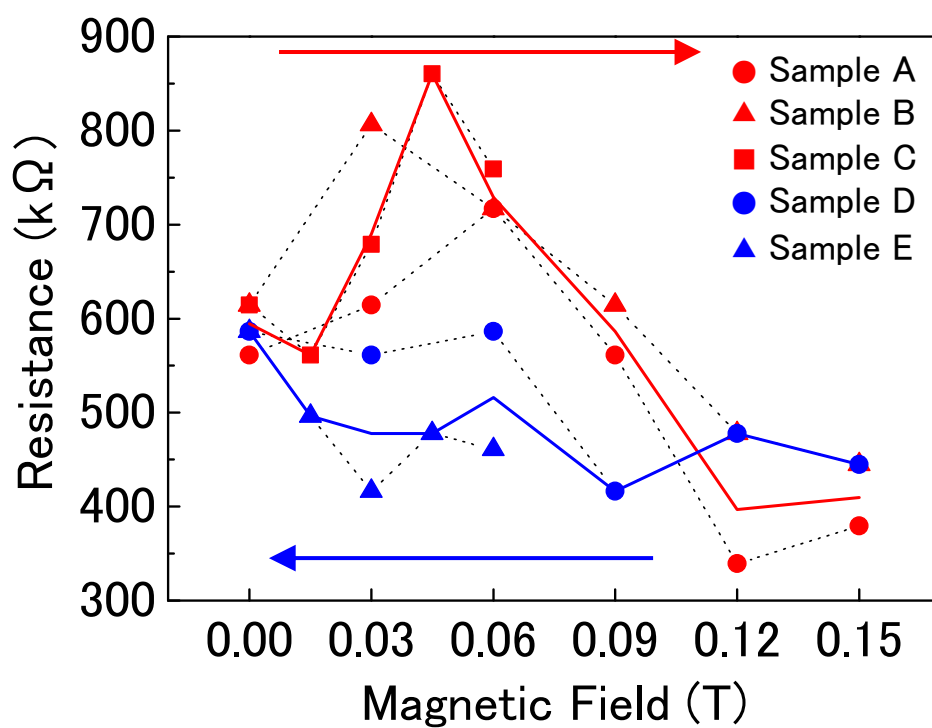


図 7.28 A ~ E の全てのサンプルから得られた MR プロット。赤色のデータが磁場強度を増加させていった際、青色のデータが磁場強度を減少させていった際に得られたものである。また赤線および青線は、各々の磁場強度における測定点の平均を磁場増加の場合、および磁場減少の場合に分けて求めた MR 曲線である。

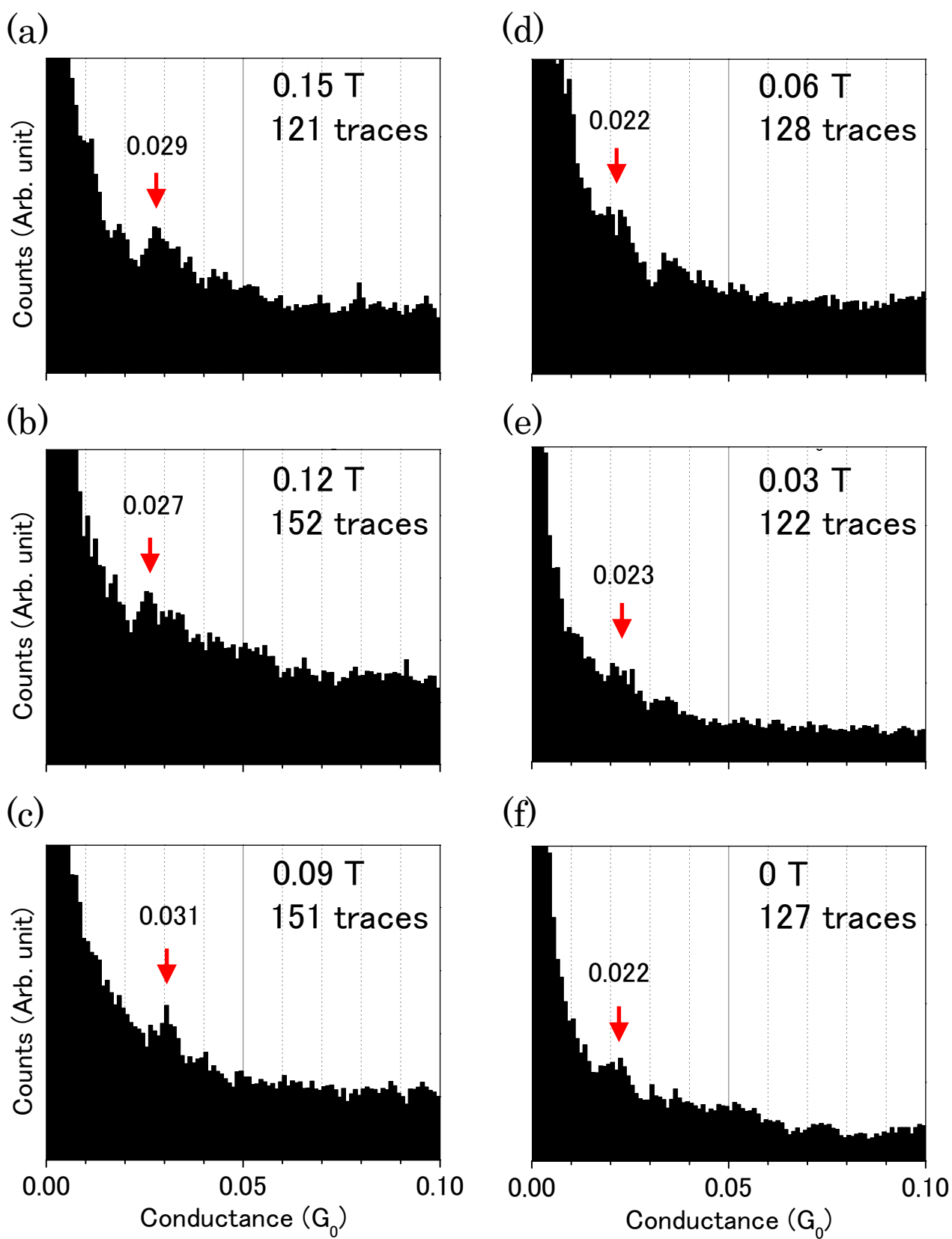


図 7.29 サンプル D にて、外部磁場を 0.15 T から 0.03 T ずつ減少させていながらコンダクタンス測定を行った場合に得られたヒストグラム

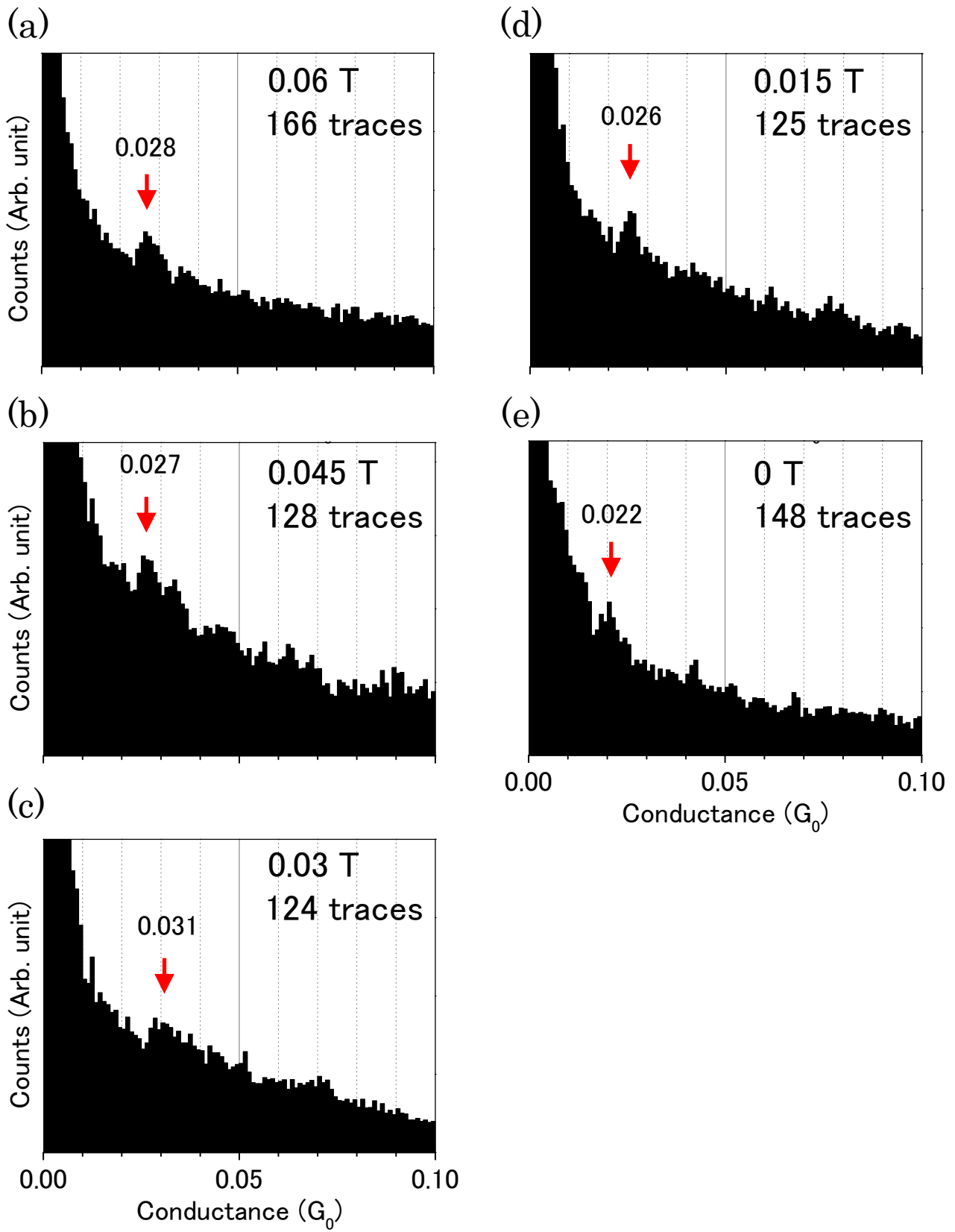


図 7.30 サンプル E にて、外部磁場を 0.06 T から 0.015 T ずつ減少させていきながらコンダクタンス測定を行った場合に得られたヒストグラム

### (e) 磁気抵抗特性についての考察

これまでに報告されている Ni/BDT/Ni 単分子接合の理論計算の結果や類似する他の系にて観測された磁気抵抗特性と図 7.28 に示した実験結果を比較し、Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性について考察を行う。

まず電極の磁化方向についての議論のために、これまでに報告されている両電極に Ni を用いたスピバルブ構造の磁気抵抗特性[28, 30, 50, 51]を図 7.31 に示す。7.2.1 で述べたように強磁性体の保磁力は同じ材質であっても磁区の形状やサイズによって変化する。そのため図 7.31 に示すように素子の抵抗が変化する磁場強度にはばらつきがある。しかしながら大まかな傾向として、0 ~ 0.05 T にて電極の磁化方向が反平行になり素子が高抵抗状態に達し、0.1 T 以上の領域で電極の磁化方向が平行になり素子が低抵抗状態に達するケースが多いことが分かる。一方本研究で作製した Ni/BDT/Ni 単分子接合においては 0.03 T ~ 0.06 T 付近にて電極の磁化方向が反平行になり、0.15 T 以上では平行になっていることが推測されるが、これは図 7.31 に示した過去の研究と比較しても妥当なものであると言える。また本研究により得られた磁気抵抗曲線からは、磁場強度を増加させていく場合および減少させていく場合ともに 0 T におけるコンダクタンスは 0.15 T におけるコンダクタンスよりも低くなる傾向が見られる。これは 0.15 T においては電極の磁化方向が平行である一方で 0 T における電極の磁化方向が完全に平行ではないことを示していると考えられる[52]。

次に得られた磁気抵抗率の大きさについての考察を行う。まず Julliere の式(7.5)から求められる Ni/Vacuum/Ni 接合の TMR の理論値は Ni のスピン偏極率 0.33[53]から約 24 %と求められる。一方 Ni/Vacuum/Ni 接合を用いた実験は Tomoda ら[51]によって行われている。彼らはエレクトロマイグレーション法を用いて作製した Ni のナノギャップ電極の磁気抵抗の測定を行っており、電極間に Ni 微粒子が挟まっていない場合には温度 16 K にて 11 %の磁気抵抗率が得られている。また Petta ら[28]による ODT の SAM を Ni 電極で挟んだ系の磁気抵抗特性を測定では、温度 4.2 K にて最大で 16 %の磁気抵抗率が得られている。これは Julliere の式から予想される TMR 値と同程度の大きさであり、オクタンジチオールはトンネル障壁として働いていると考えられている。一方本研究で得られた Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗率は 4 K で 150 %、77 K で 88.9 % および 81.3 %と求められたが、これらの値は上に述べた非磁性層が単純なトンネル障壁である場合の磁気抵抗率と比較して明らかに大きい値である。

7.2.3 で述べたように強磁性電極間に  $\pi$  共役性分子が架橋した場合には電極の磁化方向の変化によって接合の電子状態が大きく変化する可能性がある。そのため分子が架橋していない場合、あるいは単純なトンネル障壁として機能する分子が架橋した場合よりはるかに大きな磁気抵抗特性が得られる可能性が予想されている。本研究で用いた

BDT 分子も 7.2.3 で挙げた tricenene 分子と同じく  $\pi$  共役性の分子ワイヤーである。そのため Ni/BDT/Ni 接合を扱った理論研究においても 40 % [42] あるいは 400 % 以上 [32, 34] といった大きな磁気抵抗が得られている。したがって上に述べたような単純な Ni トンネル接合にて得られている磁気抵抗率の報告値と本研究において Ni/BDT/Ni 単分子接合にて得られた磁気抵抗率との違いは、理論的に予想されている  $\pi$  共役性分子を用いた単分子接合の磁気抵抗特性と定性的によく一致していると考えられる。

また 4 K にて得られた磁気抵抗率は 77 K にて得られた磁気抵抗率よりも大きいという特徴も見られる。これは 4 K にて得られたコンダクタンスの最小値  $0.012 G_0$  が 77 K での実験で得られた最小値  $0.018 G_0$ ,  $0.016 G_0$  よりも低かったことが主な要因である。しかし図 7.21 (d)に見られる  $0.012 G_0$  ピークは明瞭ではあるもののおよそ  $0.005 G_0$  の広がりがあり、77 K でのサンプル B を用いた実験で得られたコンダクタンスの最小値  $0.016 G_0$  の近くまで広がっていることが分かる。そのため 77 K での実験で得られたコンダクタンスの最小値と 4 K での実験で得られた最小値の違いが本当に温度の違いによるものなのかどうかは確かではない。そのため本研究の結果のみからは Ni/BDT/Ni 接合の磁気抵抗の温度依存性について詳細な議論を行うことは難しい。

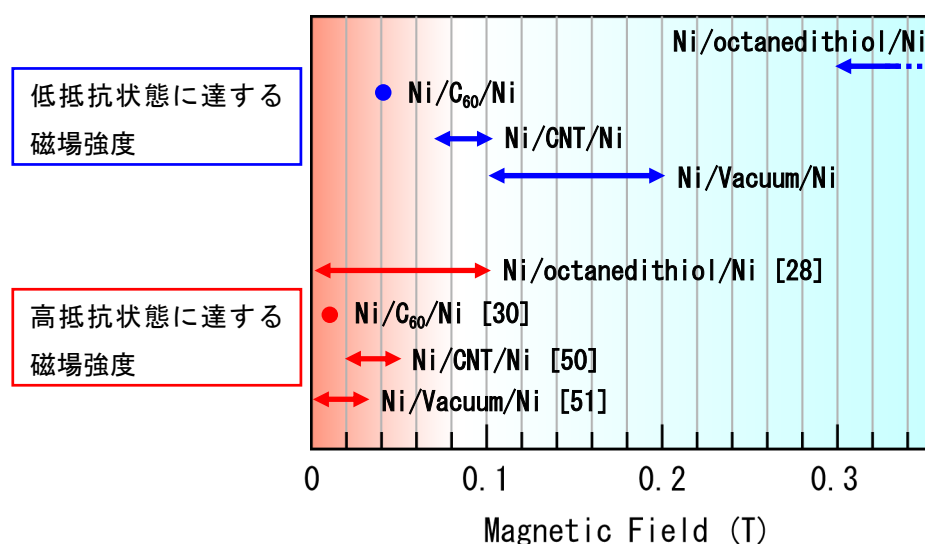


図 7.31 両側の電極に Ni を用いたスピバルブ構造において観測された磁気抵抗特性の比較

なお 7.2.3 で述べたように単分子接合の磁気抵抗特性の測定は現在、大阪大学の夢田教授のグループによっても行われている。彼らの実験では本研究と同様に MCBJ 法を



用いて Ni/BDT/Ni 単分子接合の磁気抵抗特性の測定が行われているが、いくつかの点で本研究との違いもある。例えば試料の作製方法や測定を行う際の温度などが異なるほか、磁場印加の方向が接合に流れる電流と平行である点も本研究と異なっている。

現在彼らによって得られているデータによると、Ni/BDT/Ni 接合のコンダクタンスや MR 曲線にヒステリシスが現れる磁場強度などは本研究にて得られた結果と類似している。ただし MR 曲線から求められる磁気抵抗率が本研究にて得られた磁気抵抗率の 1/2 以下である点や、磁気抵抗の符号が負である点などの相違点も見られる。このような実験結果の相違は上に述べたような温度や磁場印加方向の違いに起因している可能性があるが、現時点では実験装置による実験条件の制約のために具体的な検証を行うことはできない。

## 7.4 Ni/BDT/Ni 単分子接合の $I$ - $V$ 特性

前節までで述べた単分子接合の磁気抵抗特性の測定はいずれも 0.02 V という低バイアス域にて行ったが、接合のスピン輸送特性についての知見をより深めるために各々の接合の  $I$ - $V$ 特性の測定も行った。 $I$ - $V$ 特性の測定方法は第 5 章で述べた方法とほぼ同じである。まず Ni 電極の接近・引き離しの過程でコンダクタンストレースに単分子の架橋を示すと思われるプラトーが確認された時点で電極間距離を固定する。その後バイアス電圧を  $0 \rightarrow V_{\text{MAX}} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\text{MAX}} \rightarrow 0$  の順にスイープした。正しい  $I$ - $V$ 特性が測定されているかどうかについては、第 5 章に述べた実験と同じく  $I$ - $V$ 測定の前後でのコンダクタンスの変化が  $\pm 20\%$ 以内であるかを判断基準とした。今回の実験では、 $V_{\text{MAX}}$ がおよそ 0.3 V を超えると上記の基準を満たさない場合が多く、それゆえ得られた  $I$ - $V$ 特性の多くは  $V_{\text{MAX}} = 0.2$  V である。

### 7.4.1 磁場 0 T における $I$ - $V$ 特性

まず磁場 0 T にて得られた  $I$ - $V$ 特性および  $I$ - $V$ 特性から求められたコンダクタンス-電圧 ( $G$ - $V$ ) 特性の例を図 7.32 に示す。 $G$ - $V$ 特性は  $I$ - $V$ 曲線の各点の電流値とバイアス電圧から求めており、0 V における値は人為的に 0 としている。また温度 4 K, 77 K において 3 サンプルから得られた合計 35 の  $G$ - $V$ 特性を図 7.33 (a)に示す。

これらの  $I$ - $V$ 特性から以下のことが分かる。まず、いずれの  $I$ - $V$ 特性もわずかに非線形であることが分かる。これは  $I$ - $V$ 曲線の低バイアス域の傾斜を外挿した直線 (図 7.32 (a), (b), (c)中の赤線) と実際に測定された  $I$ - $V$ 特性との比較や  $G$ - $V$ 曲線の傾きからも明らかである。また、 $I$ - $V$ 特性の非線形性は同一のサンプルであっても接合を新しく形成するたびに異なっていた。例えば図 7.32 (a)のデータはバイアス電圧の増加に伴い電流が飽和する、すなわち上に凸な  $I$ - $V$ 特性である。これを  $G$ - $V$ 特性で表すと図 7.32 (d)のようにバイアス電圧の増加に伴いコンダクタンスが減少するようなグラフになる。一方図 7.32 (b)に示すようにバイアス電圧の増加と共に電流が非線形に立ち上がる下に凸な  $I$ - $V$ 特性の場合、 $G$ - $V$ 特性では図 7.32 (e)に示すように高バイアス域においてコンダクタンスが増加する。また図 7.32 (f)のようにバイアス電圧の正負によって  $G$ - $V$ 特性の傾きの正負が異なるようなケースも見られた。

得られた  $I$ - $V$ 特性の非線形性を上記の 3 タイプ、すなわち上に凸な  $I$ - $V$ 特性、下に凸な  $I$ - $V$ 特性、バイアスの正負で非線形性が異なる  $I$ - $V$ 特性、に分類し、各々のタイプの  $G$ - $V$ 曲線を全て重ね合わせたグラフを図 7.33 (b), (c), (d)に示す。これらのデータの比率は 23:6:6 であり、磁場 0 T においては上に凸な  $I$ - $V$ 特性が半数以上を占めている。

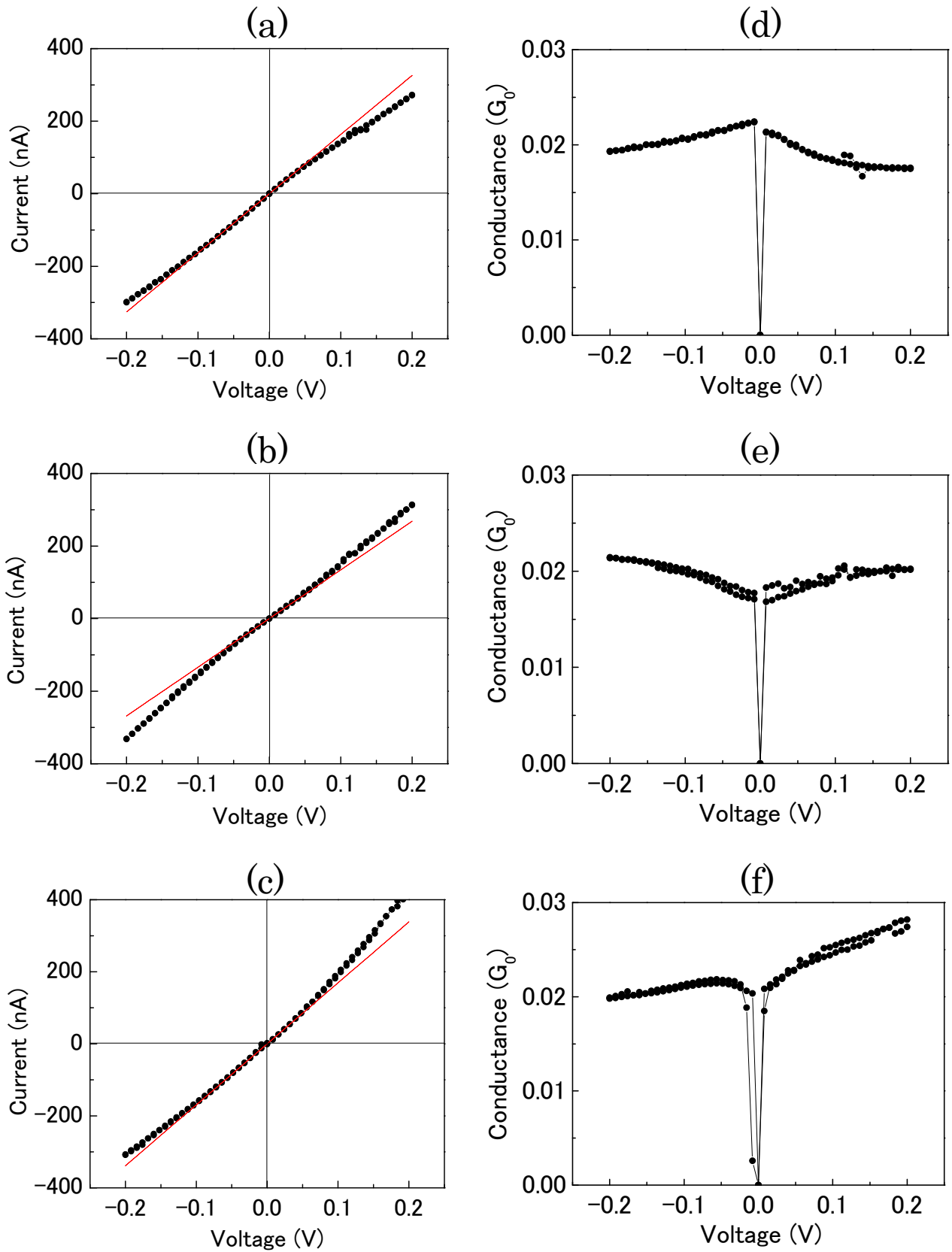


図 7.32 磁場 0 T において得られた Ni/BDT/Ni 接合の  $I$ - $V$  特性および  $G$ - $V$  特性。(a), (b), (c) はそれぞれ上に凸な  $I$ - $V$  特性、下に凸な  $I$ - $V$  特性、バイアスの正負によって非線形性が異なる  $I$ - $V$  特性の例である。(c), (d), (f) はそれぞれ (a), (b), (c) の  $I$ - $V$  特性に対応する  $G$ - $V$  特性である。

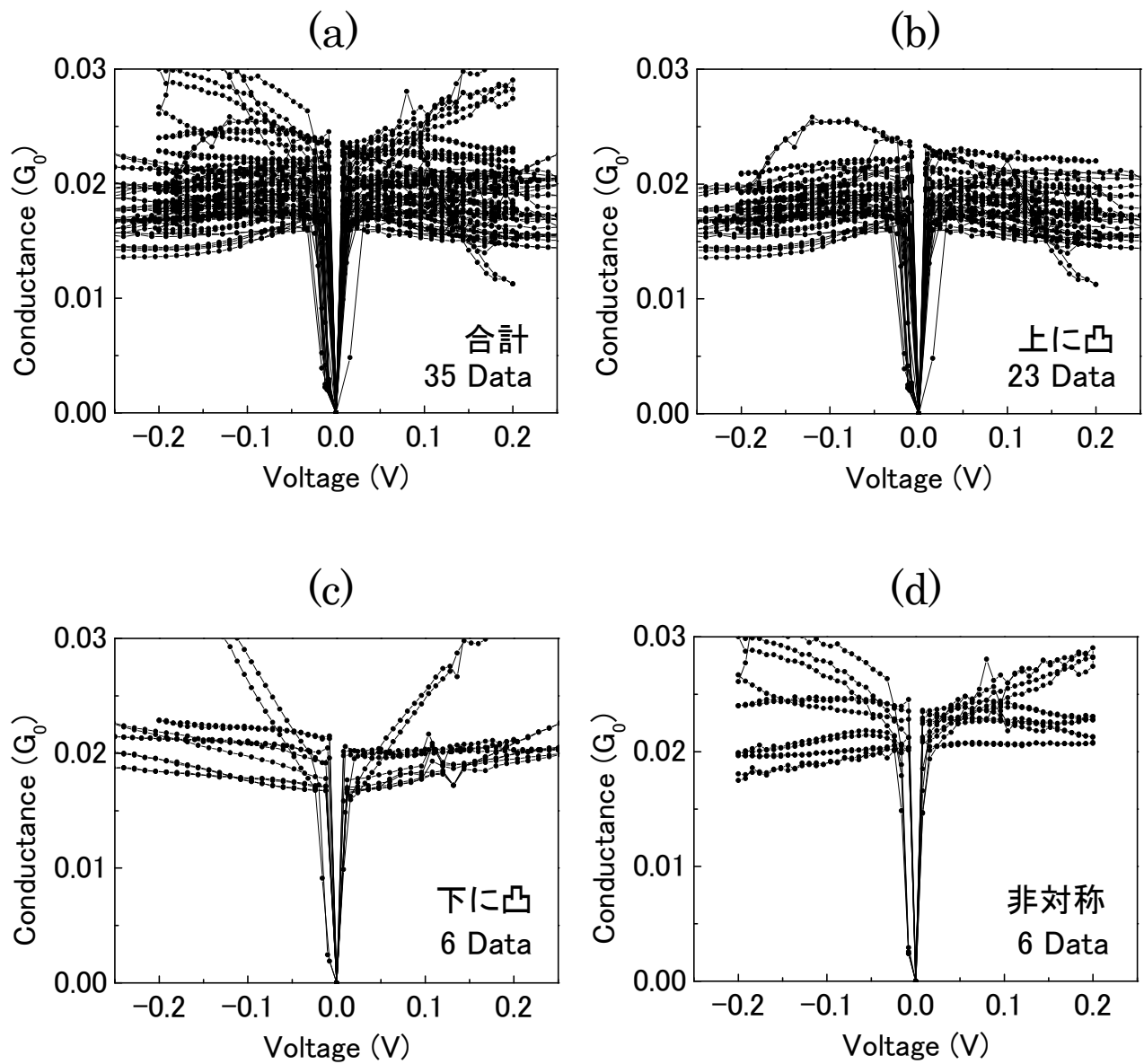


図 7.33 (a) 磁場 0 T にて得られた全ての  $G$ - $V$  特性。(b), (c), (d) はそれらを凸な  $I$ - $V$  特性、下に凸な  $I$ - $V$  特性、バイアスの正負によって非線形性が異なる  $I$ - $V$  特性に分類した結果である。各々の  $G$ - $V$  特性の数は図の右下に示されている。

#### 7.4.2 磁場 0.15 T における $I$ - $V$ 特性

次に磁場 0.15 T を印加した状態で  $I$ - $V$  特性の測定を行った。77 K にて 2 サンプルから得られた 44 個の  $G$ - $V$  曲線を全て重ね合わせたものを図 7.34 (a) に示す。これらの  $I$ - $V$  特性の非線形性は 0 T での測定結果と同様に三つのタイプに分類することができた。ただしその比率は 0 T の場合とは大きく異なっていた。図 7.34 (b), (c), (d) に示すように、上に凸な  $I$ - $V$  特性：下に凸な  $I$ - $V$  特性：バイアスの正負によって非線形性が異なる  $I$ - $V$  特性の比率は 8:25:11 であり、磁場 0.15 T においては下に凸な  $I$ - $V$  特性が多数を占めていることがわかる。

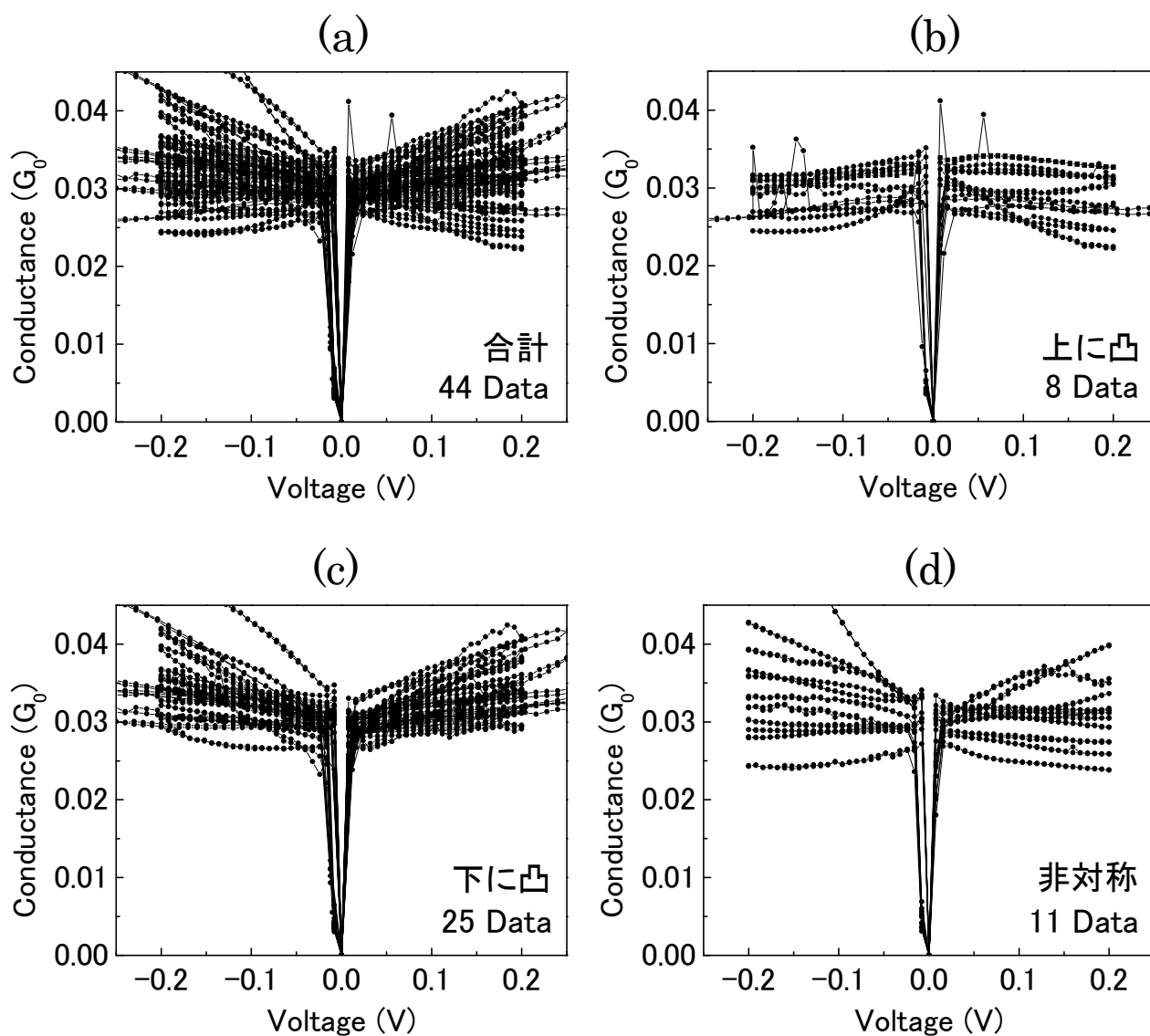


図 7.34 (a) 磁場 0.15 T にて得られた全ての  $G$ - $V$  特性。(b), (c), (d) はそれらを凸な  $I$ - $V$  特性、下に凸な  $I$ - $V$  特性、バイアスの正負によって非線形性が異なる  $I$ - $V$  特性に分類した結果である。各々の  $G$ - $V$  特性の数は図の右下に示されている。

### 7.4.3 $I$ - $V$ 特性の定量的比較

磁場 0 T および 0.15 T での単分子接合の  $I$ - $V$ 特性の測定の結果、磁場 0 T においては上に凸な  $I$ - $V$ 特性、磁場 0.15 T においては下に凸な  $I$ - $V$ 特性が典型的な  $I$ - $V$ 特性であることが推測される。この磁場強度による  $I$ - $V$ 特性の違いを二つの方法を用いて定量的に評価した。

まず、特定のバイアス電圧でのコンダクタンスの分布を得られた  $G$ - $V$ 特性から求め、その分布のバイアス電圧依存性に関して 0 T の場合と 0.15 T の場合とで比較を行った。コンダクタンスの分布を求める際には測定された全てのタイプのデータを用いた。0.02 V, 0.1 V, 0.2 V におけるコンダクタンスのヒストグラムを図 7.36 に示す。各々のヒストグラムに対して Gaussian 関数を用いてフィッティングを行った結果、ヒストグラムのピーク位置は 0 T の場合にはバイアス電圧の上昇と共にわずかに減少している。これとは反対に 0.15 T の場合はバイアス電圧の上昇に伴いピーク位置も上昇していることが分かる。

また第二の解析方法として図 7.35 のように各々の  $G$ - $V$ 曲線において 0.02 V でのコンダクタンスに対するより高いバイアス電圧におけるコンダクタンスの変化率  $G_R$  を求め、その分布をヒストグラムにした。磁場強度 0 T, 0.15 T における 0.1 V および 0.2 V での  $G_R$  の分布を図 7.37 に示す。0 T の場合、バイアス電圧を増加させると  $G_R$  が負の値を示すデータの割合が増加することが図 7.37 (a), (b) から分かる。それとは反対に 0.15 T の場合、バイアス電圧を増加させると  $G_R$  が正の値を示すデータの割合が増加することが図 7.37 (c), (d) から分かる。 $G_R$  の分布に対して Gaussian 関数を用いてフィッティングを行った結果においても、0 T の場合のピーク位置はバイアス電圧の増加に伴い減少し、0.15 T の場合のピーク位置はバイアス電圧の増加に伴い増加している。

これらの二種類の解析結果はいずれも 0 T, 0.15 T の  $I$ - $V$ 特性に対して同じ傾向を示している。そのため確かに 0 T において電極の磁化方向が揃えられていない状態での接合の  $I$ - $V$ 特性と、0.15 T にて電極の磁化方向が平行に揃えられた状態での接合の  $I$ - $V$ 特性が異なっていると考えられる。

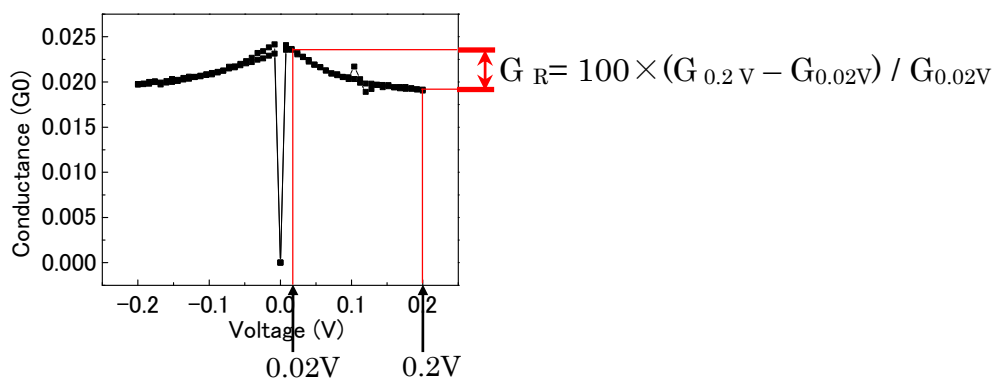


図 7.35 0.2 V における  $G_R$  の求め方

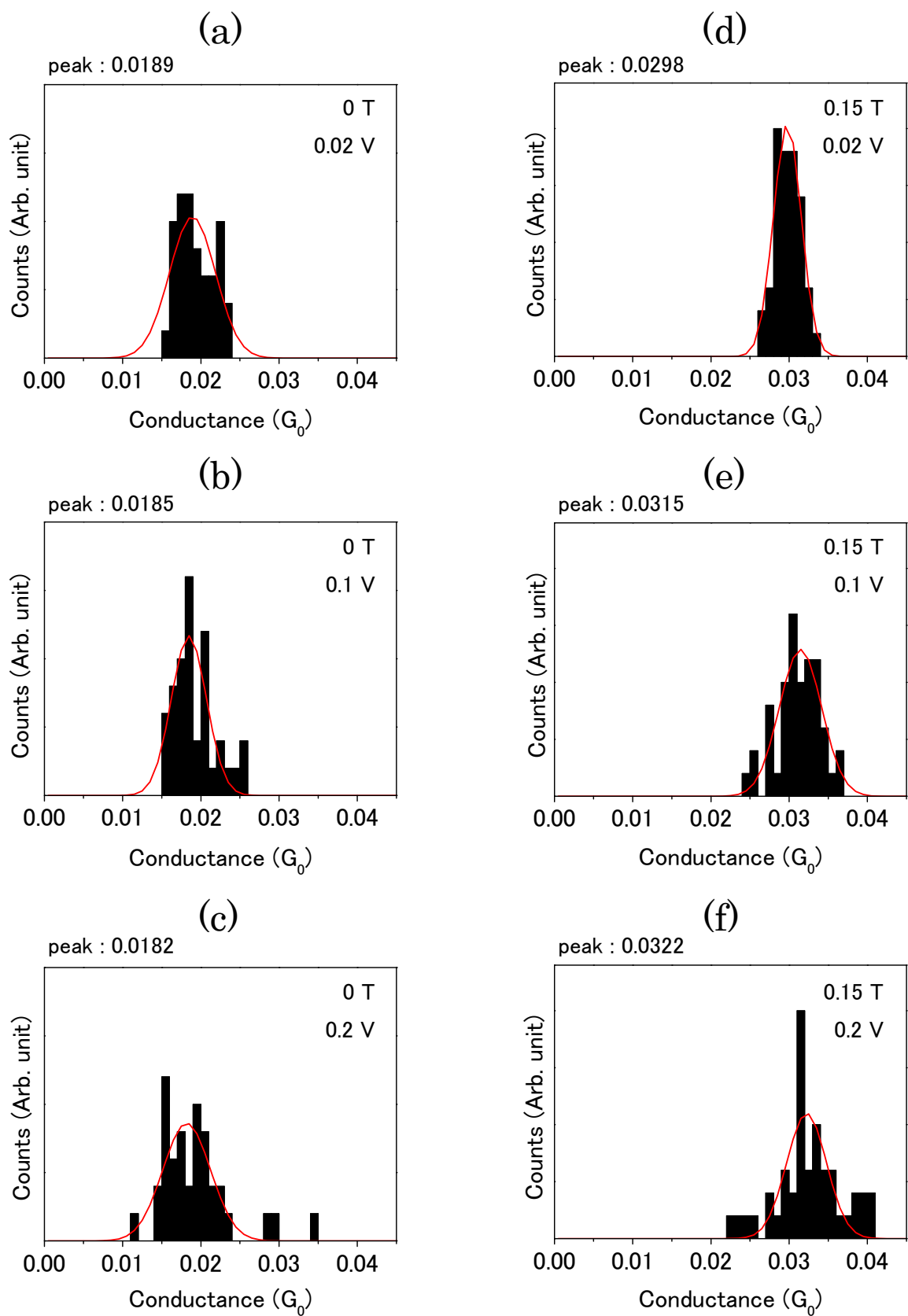


図 7.36  $G$ - $V$ 特性から求められた異なるバイアス電圧におけるコンダクタンスのヒストグラム。左側の(a), (b), (c)は磁場 0 T にて得られたデータ、右側の(d), (e), (f)は磁場 0.15 T にて得られたデータである。また上段の(a), (d)は 0.02 V、中段の(b), (e)は 0.1 V、下段の(c), (f)は 0.2 V におけるコンダクタンスヒストグラムである。

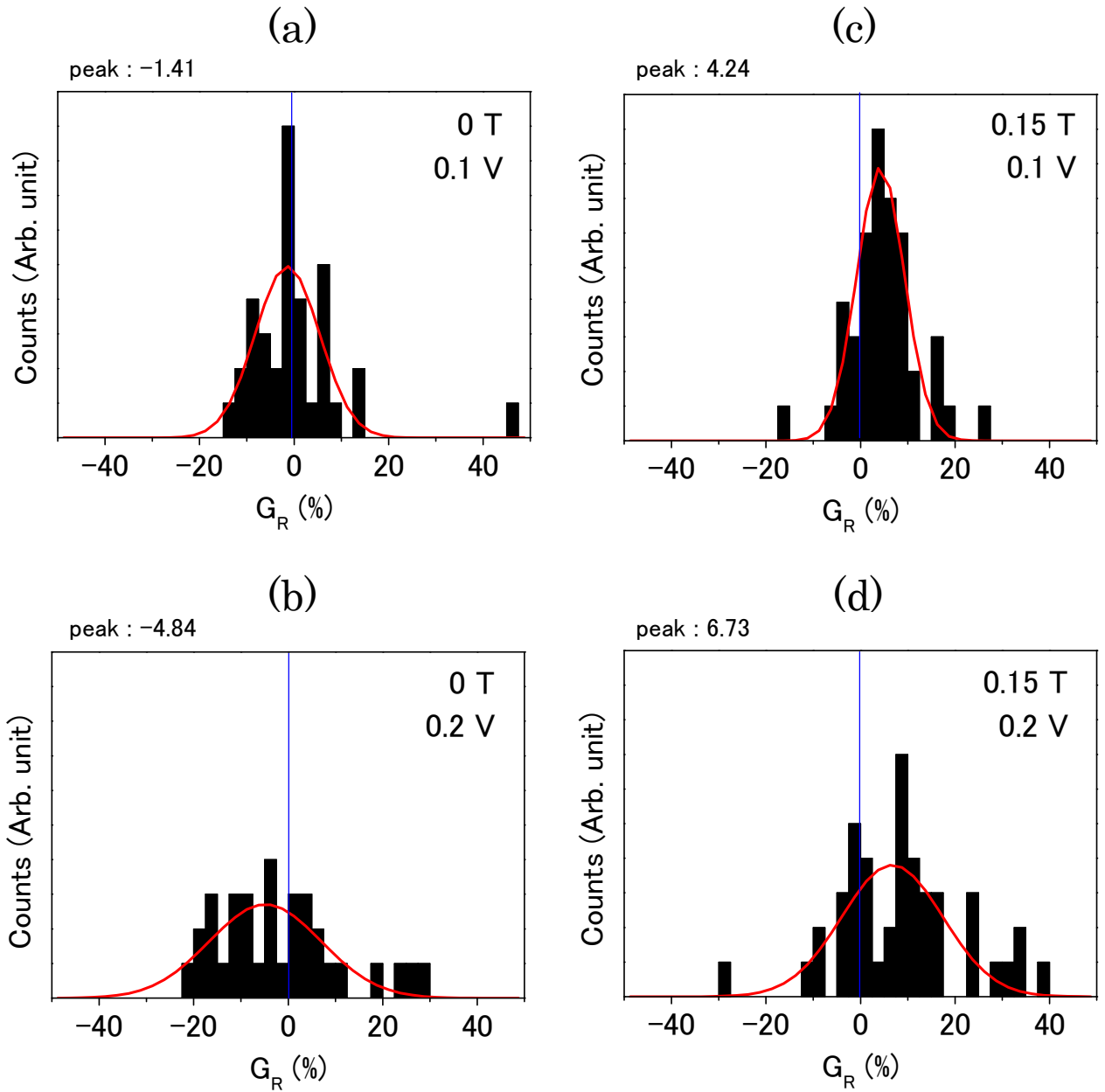


図 7.37  $G$ - $V$ 特性から求められた  $G_R$  のヒストグラム。左側の(a), (b)は磁場 0 T にて得られたデータ、左側の(c), (d)は磁場 0.15 T にて得られたデータである。また上段の(a), (c)はバイアス電圧 0.1 V、下段の(b), (d)はバイアス電圧 0.2 V におけるコンダクタンスヒストグラムである。



#### 7.4.4 $I$ - $V$ 特性についての考察

得られた  $I$ - $V$ 特性についての考察を行う。まず磁場 0 T にて得られた電極の磁化方向が揃えられていない状態での接合の  $I$ - $V$  特性ではバイアス電圧の増加に伴い電流が飽和する傾向が見られ、 $G$ - $V$ 特性は負の傾きを持つ。そのため接合の  $T(E)$ は図 7.38 のように Ni 電極の  $E_F$  から  $\pm 0.1$  eV 以内の距離にピークを有することが第 2 章の Landauer の式(2.16)から推測される。この結果は以前の研究で得られた Au/BDT/Au 接合の  $I$ - $V$  特性および  $T(E)$ と大きく異なっている。

Ni/BDT/Ni 接合の  $I$ - $V$ 特性および  $T(E)$ に関する理論計算の研究はこれまでのところ 4 報のみであるが[32, 34, 42, 54]、そのうちの 2 報は本研究で得られた結果と類似している。Seminario ら[54]は様々な電極・アンカー部位の組み合わせを用いて単分子接合の電気伝導特性の比較を行っており、その中に Au-BDT および Ni-BDT の組み合わせも含まれている。計算の結果、図 7.39 (a)に示すように Ni/BDT/Ni 接合の  $T(E)$ のピークは  $E_F$  から 0.2 eV 以下の距離にあり、図 7.39 (b)に示す  $I$ - $V$ 特性は 0 ~ 0.5 V の範囲で上に凸となっている。一方電極に Au を用いた場合は、 $T(E)$ は  $E_F$  より約 0.7 eV 離れており、同じ範囲の  $I$ - $V$ 特性には Ni 電極の場合のような電流の飽和は見られない。このような  $T(E)$ の違いは本研究の結果とよく一致するものである。また Waldron ら[42]による Ni/BDT/Ni 接合のスピンの輸送特性に関する理論計算では、図 7.39 (c)に示す接合の  $T(E)$ には 2 eV および 3 eV に位置する分子のエネルギー準位に起因するピークの間により  $E_F$  に近いピークがある。これは Ni 原子と S 原子の電子軌道の混成によって生じたピークがあると述べられており、そのピークが存在することで  $I$ - $V$  特性は図 7.39 (d)に示すように 0.03 V 辺りから電流が飽和している。この  $I$ - $V$ 特性と本研究で得られた  $I$ - $V$  特性との類似性から、本研究の結果から推測される図 7.38 の  $T(E)$ のピークも Ni 原子と S 原子の混成によって生じたものである可能性がある。

一方磁場 0.15 T にて電極の磁化方向が平行に揃えられた状態での接合の  $I$ - $V$ 特性は下に凸になる傾向が見られた。この結果から推測される  $T(E)$ では、図 7.38 のように  $E_F$  から  $\pm 0.1$  eV 以上離れた位置にピークが存在することになる。また図 7.23 (a)に示したバイアス電圧一定 (0.02 V) の条件下で磁場強度の変化による単分子コンダクタンスピークの推移を観測した結果には、0.15 T でのコンダクタンスの方が 0 T でのコンダクタンスよりも高くなる傾向が見られている。このことを考慮に入れると、0.15 T における接合の  $T(E)$ のピークの裾は 0 T における  $T(E)$ に見られる  $E_F$  近傍のピークの高さを上回っていると考えられる。

このような  $T(E)$ の変化とよく一致する理論計算の結果はこれまでのところ見られず、磁場 0.15 T においてバイアス窓の外側にあるピークが磁場 0 T における  $E_F$  近傍のピークがシフトしたものなのか、それとも他のピークが増大したものなのかは不明である。

しかしながら、7.2.3 に述べたようにピークの位置やその高さなどの  $T(E)$  の形状が電極の磁化方向によって大きく変化することは複数の理論計算で予想されており、本研究で Ni/BDT/Ni 接合において実験的に観測された磁気抵抗特性が理論的に予想されているような接合の  $T(E)$  の形状の変化によるものであることが推測される。

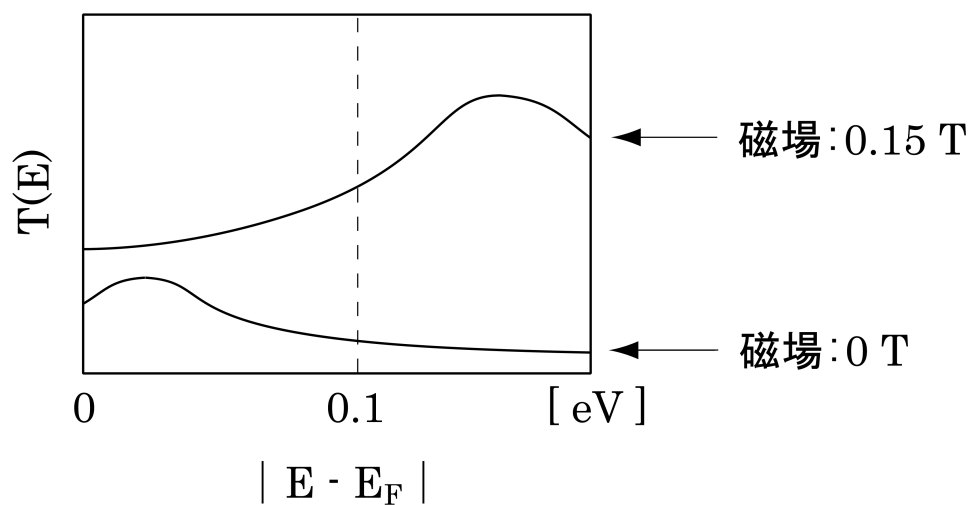


図 7.38 得られた  $G$ - $V$  特性から推測される磁場 0 T および 0.15 T における Ni/BDT/Ni 単分子接合の  $T(E)$

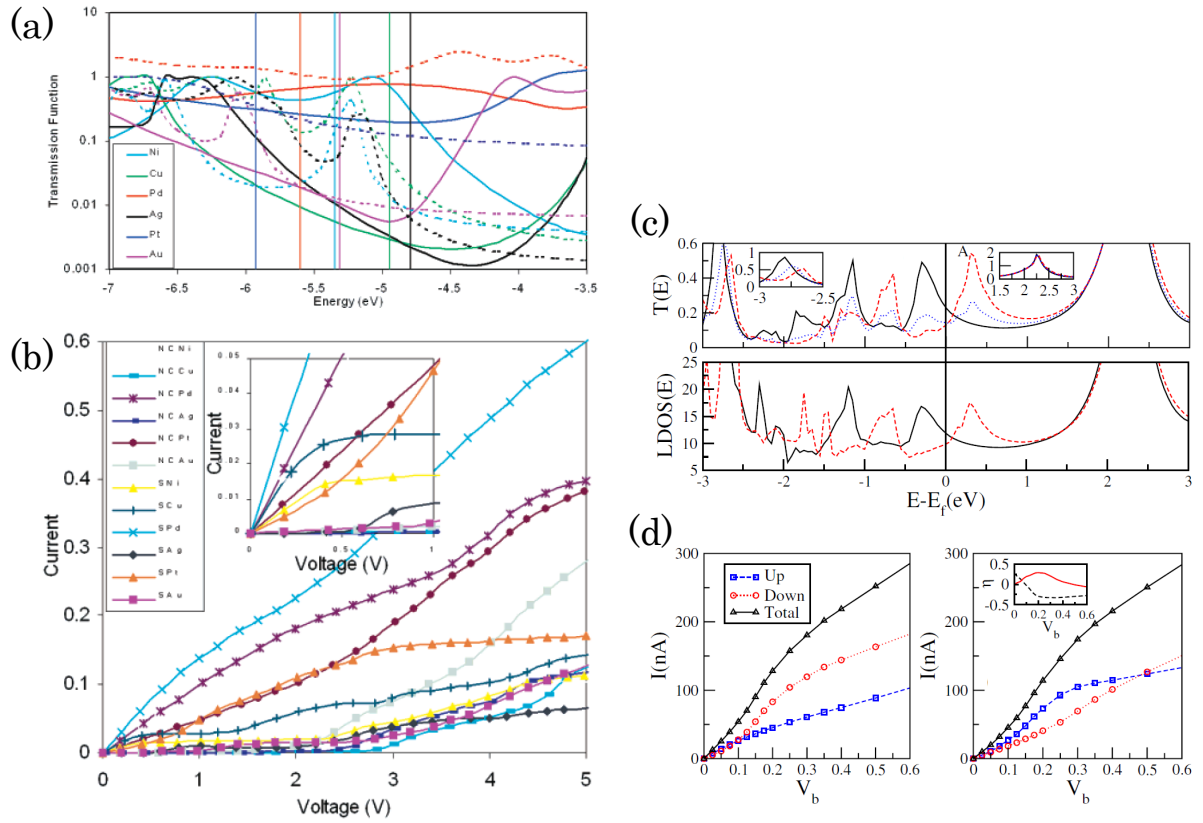


図 7.39 (a) Seminario ら [54] の計算により得られた種々の単分子接合の  $T(E)$ 。Ni/BDT/Ni 接合における電極の  $E_F$  および接合全体の  $T(E)$  はそれぞれ青の縦線および青の点線で示されている。一方 Au/BDT/Au 接合における電極の  $E_F$  および接合全体の  $T(E)$  はそれぞれ紫の縦線および紫の点線で示されている。(b) (a) の  $T(E)$  から求められた  $I$ - $V$  特性。(c) Waldron ら [42] の計算により得られた Ni/BDT/Ni 接合の電子状態。上段が  $T(E)$  を、下段が局所状態密度を表している。また上段の挿入図は 2 eV および 3 eV の位置にある分子のエネルギー準位に起因した  $T(E)$  のピークを示している。(d) (c) の  $T(E)$  から求められた  $I$ - $V$  特性。左右の図はそれぞれ電極の磁化方向が平行、および反平行な場合の  $I$ - $V$  特性を示している。

## 7.5 AMR によるコンダクタンス変化の可能性について

最後に観測された磁気抵抗特性の要因についての他の可能性について述べる。前節までは Ni/BDT/Ni 接合に磁場を印加することで Ni 電極の磁化方向が平行および反平行な状態が実現されているものとして議論を進めてきた。しかし 7.1.5 で述べたように電極のサイズが nm オーダーの場合には両電極の磁気モーメントが同時に回転しても 10 % を超える大きな磁気抵抗が発現する可能性がある。7.1.5 では BAMR として報告されている二種類の現象について述べたが、いずれの現象も電極同士が直接接触していない状態においても観測されている[14, 55]。

まず Sokolov ら[11]が観測したエネルギーバンド形状の変化による BAMR の可能性について検討する。彼らの議論を単分子接合の場合に当てはめると、電極の磁気モーメントが回転することで接合の  $T(E)$  の形状が変化することに対応する。単分子接合の  $T(E)$  は電極と分子の電子状態により形成されているため、磁気モーメントの回転により電極の電子状態が大きく変化すれば接合の  $T(E)$  の形状およびコンダクタンスも変化するという可能性は否定できない。ただし単分子接合の AMR についての理論計算の例はこれまでのところなく、両電極の磁化方向の回転によって本研究で得られた磁気抵抗と同程度の抵抗の変化が生じるのかどうかについては不明である。なお 7.3.4 (b) で述べたように本研究ではコンダクタンス変化に電極の変形の要因が含まれないような方法を用いて磁気抵抗特性を求めているため、離散的な BAMR のもう一つの要因として指摘されている接点形状の原子レベルでの揺らぎの可能性は除外できる。

また Bolotin ら[14]が観測した BAMR は微小接点のバリスティック領域における電子の干渉に起因したコンダクタンス揺らぎによるものであると考えられている。Bolotin らによって得られたパーマロイ微小接点の微分抵抗曲線には図 7.40 に示すようなバイアス電圧の変化による微分抵抗の揺らぎが観測されており、これは 7.1.5 (2) にも述べたように微小接点のバリスティック領域における電子の干渉に起因するものと考えられている。この微分抵抗曲線において抵抗が極大値を示すバイアス電圧においては電子波が弱め合っており、逆に抵抗が極小値を示すバイアス電圧においては電子波が強め合っていると考えられる。すなわち抵抗揺らぎの幅は電子波が弱め合う場合と強め合う場合での抵抗値の差を表していることになる。一方パーマロイの微小接点に印加する磁場方向を回転させることによって得られた図 7.40 に示す AMR 曲線にも抵抗の揺らぎが観測されているが、この抵抗揺らぎの幅はバイアス電圧の変化による抵抗揺らぎの幅とほぼ同程度であった。このことから、彼らは磁場方向の変化により電子波が弱め合う状況や強め合う状況が実現されており、観測された AMR は電子の干渉によるコンダクタンス揺らぎによるものではないかと推測している。本研究で用いた Ni/BDT/Ni

接合においても接合のコンダクタンスはバイアス電圧によって変化することが  $I$ - $V$  特性の測定により明らかになった。しかし図 7.37 に示したように本研究で求められたバイアス電圧によるコンダクタンスの変化率はおよそ 0 ~ 20 % の範囲に多く分布しており、磁気抵抗の測定により得られた 80 % 以上の磁気抵抗率と同程度であるとは言い難い。さらに同じグループによる BAMR の温度依存性の研究[56]によると BAMR の温度依存性は強く、Ni 接点における BAMR 値は温度を 4 K から 16 K へと上昇させることで 1/2 近くまで減少している。本研究の結果からは接合の磁気抵抗率の温度依存性についての正確な議論は難しいものの、もし Ni/BDT/Ni 接合の磁気抵抗が同程度の温度依存性を有していれば、77 K において 80 % 程度の磁気抵抗は得られないのではないかと推測される。このことから本研究で観測された磁気抵抗は Bolotin らが観測した AMR とは異なるものであると考えられる、

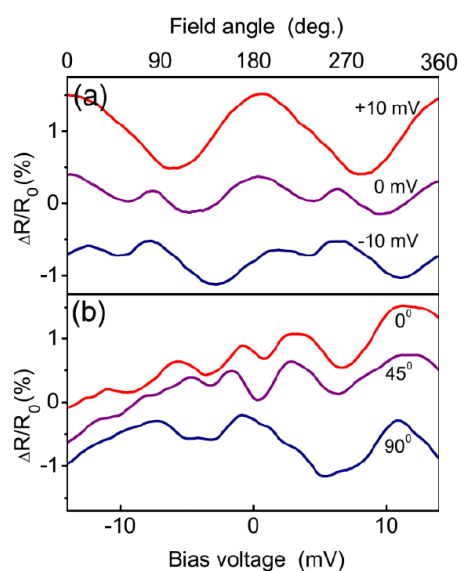


図 7.40 Bolotin ら[14]によって観測されたパーマロイ微小接点の(a)AMR 曲線、および(b)微分抵抗曲線。

## 参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [3] Z. V. Vardeny, *Organic spintronics* (Taylor & Francis, Boca Raton, 2010).
- [4] B. Doudin and M. Viret, J. Phys. Condens. Matter. **20**, 083201 (2008).
- [5] N. Garcia, M. Munoz, and Y. W. Zhao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2923 (1999).
- [6] H. D. Chopra and S. Z. Hua, Phys. Rev. B **66**, 020403 (2002).
- [7] W. F. Egelhoff, L. Gana, H. Etteguia, Y. Kadmona, C. J. Powella, P. J. Chena, A. J. Shapiroa, R. D. McMichaela, J. J. Malletta, T. P. Moffata, M. D. Stilesa, and E. B. Svedbergb, J. Magn. Magn. Mater. **287**, 496 (2005).
- [8] M. Viret, S. Berger, M. Gabureac, F. Ott, D. Olligs, I. Petej, J. F. Gregg, C. Fermon, G. Francinet, and G. L. Goff, Phys. Rev. B **66**, 220401 (2002).
- [9] C. S. Yang, C. Zhang, J. Redepenning, and B. Doudin, Appl. Phys. Lett. **84**, 2865 (2004).
- [10] Z. K. Keane, L. H. Yu, and D. Natelson, Appl. Phys. Lett. **88**, 062514 (2006).
- [11] A. Sokolov, C. Zhang, E. Y. Tsymbal, J. Redepenning, and B. Doudin, Nature Nanotechnology **2**, 171 (2007).
- [12] J. Velev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, Phys. Rev. Lett. **94**, 127203 (2005).
- [13] S. F. Shi and D. C. Ralph, Nature Nanotechnology **2**, 522 (2007).
- [14] K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, Phys. Rev. Lett. **97**, 127202 (2006).

- [15] B. Ludoph, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **82**, 1530 (1999).
- [16] A. Halbritter, S. Csonka, G. Mihaly, O. I. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen, Phys. Rev. B **69**, 121411 (2004).
- [17] A. Sokolov, C. Zhang, E. Y. Tsympal, J. Redepenning, and B. Doudin, Nature Nanotechnology **2**, 522 (2007).
- [18] W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, Journal of Phys. D **40**, R205 (2007).
- [19] S. Sanvito, J. Mater. Chem. **17**, 4455 (2007).
- [20] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, and H. Ago, Nature **401**, 572 (1999).
- [21] S. Krompiewski, Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics **242**, 226 (2005).
- [22] V. Dediu, M. Murgia, F. C. Maticcotta, C. Taliani, and S. Barbanera, Solid State Communications **122**, 181 (2002).
- [23] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, Nature **427**, 821 (2004).
- [24] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000).
- [25] A. Fert and H. Jaffres, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001).
- [26] J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader, Phys. Rev. B **77**, 035303 (2008).
- [27] T. S. Santos, J. S. Lee, P. Migdal, I. C. Lekshmi, B. Satpati, and J. S. Moodera, Phys. Rev. Lett. **98**, 016601 (2007).
- [28] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, Phys. Rev. Lett. **93**, 136601 (2004).
- [29] J. W. Yoo, H. W. Jang, V. N. Prigodin, C. Kao, C. B. Eom, and A. J. Epstein, Synthetic Metals **160**, 216 (2010).
- [30] A. N. Pasupathy, R. C. Bialczak, J. Martinek, J. E. Grose, L. A. K. Donev, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, Science **306**, 86 (2004).
- [31] E. G. Emberly and G. Kirczenow, Chem. Phys. **281**, 311 (2002).

- [32] R. Pati, L. Senapati, P. M. Ajayan, and S. K. Nayak, Phys. Rev. B **68**, 100407 (2003).
- [33] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Nature Materials **4**, 335 (2005).
- [34] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Phys. Rev. B **73**, 085414 (2006).
- [35] H. Dalglish and G. Kirczenow, Phys. Rev. B **72**, 184407 (2005).
- [36] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).
- [37] K. Hansen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- [38] M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura, and K. Murakoshi, Appl. Phys. Lett. **91**, 053110 (2007).
- [39] C. H. Ko, M. J. Huang, M. D. Fu, and C. H. Chen, J. Am. Chem. Soc. **132**, 756 (2010).
- [40] P. G. Hoertz, J. R. Niskala, P. Dai, H. T. Black, and W. You, J. Am. Chem. Soc. **130**, 9763 (2008).
- [41] Z. Mekhalif, F. Laffineur, N. Couturier, and J. Delhalle, Langmuir **19**, 637 (2003).
- [42] D. Waldron, P. Haney, B. Larade, A. MacDonald, and H. Guo, Phys. Rev. Lett. **96**, 166804 (2006).
- [43] C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **69**, 081401 (2004).
- [44] D. J. Bakker, Y. Noat, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **65**, 235416 (2002).
- [45] A. R. Calvo, A. J. Caturla, D. Jacob, C. Untiedt, and J. J. Palacios, IEEE Trans. Nanotech. **7**, 165 (2008).
- [46] M. R. Calvo, J. Fernandez-Rossier, J. J. Palacios, D. Jacob, D. Natelson, and C.



Untiedt, *Nature* **458**, 1150 (2009).

- [47] M. Hafner, K. Viljas, D. Frustaglia, F. Pauly, M. Dreher, P. Nielaba, and J. C. Cuevas, *Phys. Rev. B* **77**, 104409 (2008).
- [48] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [49] J. Zhang and R. M. White, *J. Appl. Phys.* **83**, 6512 (1998).
- [50] B. Nagabhirava, T. Bansal, G. U. Sumanasekera, B. W. Alphenaar, and L. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023503 (2006).
- [51] Y. Tomoda, K. Takahashi, M. Hanada, W. Kume, S. Itami, T. Watanabe, and J. I. Shirakashi, *IEEE Trans. Magn.* **45**, 3480 (2009).
- [52] J. W. Yoo, C. Y. Chen, H. W. Jang, C. W. Bark, V. N. Prigodin, C. B. Eom, and A. J. Epstein, *Nature Materials* **9**, 638 (2010).
- [53] E. Y. Tsymbal, O. N. Mryasov, and P. R. LeClair, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, R109 (2003).
- [54] J. M. Seminario, C. E. De la Cruz, and P. A. Derosa, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5616 (2001).
- [55] M. Viret, M. Gabureac, F. Ott, C. Fermon, C. Barreteau, G. Autes, and R. Guirado-Lopez, *European Physical Journal B* **51**, 1 (2006).
- [56] S. F. Shi, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, *Phys. Rev. B* **76**, 184438 (2007).

## 第 8 章 結論

本研究では次世代デバイスの有力な候補である単分子デバイスの実現へ向けた取り組みとして、MCBJ 法を用いた単分子接合の電子およびスピン輸送特性の解明を行った。具体的には、現在分子エレクトロニクス分野において重要な課題と考えられている単分子接合の  $I$ - $V$  特性の解明、および高伝導度を有する新規分子ワイヤーの探索に取り組んだ。さらにこれまで理論研究のみにとどまっていた単一分子を用いたスピンバルブの磁気抵抗特性を世界に先駆けて実験的に明らかにすることも試みた。これらの取り組みにより得られた結論は以下のようにまとめられる。

まず第 5 章では、単分子素子の有力な候補であると考えられる Au/BPY/Au 単分子接合の低バイアス域におけるコンダクタンスおよび  $I$ - $V$  特性の測定を試みた。まず室温、不活性ガス雰囲気中にて BPY 分子が表面に吸着した Au ナノギャップ電極の接近および引き離しを繰り返し行った結果、Au 電極間への BPY 分子の架橋が可能であることが確認されたほか、バイアス電圧 0.1 V において Au/BPY/Au 単分子接合がおよそ 0.01  $G_0$  のコンダクタンスを有することが統計的に明らかになった。この値は以前に報告されている他の手法を用いた Au/BPY/Au 接合のコンダクタンスの測定値と良く一致するものであった。またこれまで実験的にほとんど明らかにされていなかった Au/BPY/Au 接合の  $I$ - $V$  特性を直接的に観測することにも成功した。単分子架橋を保持した状態で  $\pm 0.5$  V の範囲でバイアス電圧をスイープした結果、接合の  $I$ - $V$  特性はおよそ  $\pm 0.3$  V 以内の範囲ではほぼ直線的であるが、より高バイアス域においては電流が非線形に立ち上がることが分かった。そのような  $I$ - $V$  特性の形状から、接合の透過スペクトルにおける分子のエネルギー準位に由来するピークの位置は電極のフェルミ準位より 0.25 eV 以上離れていることが推測された。また以前の研究において得られた Au/BDT/Au 接合の  $I$ - $V$  特性との比較から、Au/BPY/Au 接合の透過スペクトルのピークは Au/BDT/Au 接合のそれよりも電極のフェルミ準位に近いことが明らかになった。このような接合の透過スペクトルの違いは、最近他の研究グループによって行われた Au/BPY/Au 接合および Au/BDT/Au 接合に関する理論計算の結果と良く一致するものであった。

また第 6 章では、これまでに合成例や単分子架橋の実験に用いられた例がほとんど見られない新規分子ワイヤーの低バイアス域におけるコンダクタンスの測定を行った。具体的には優れた単分子デバイスの構成要素として期待されるポルフィリンおよびカルコゲノアミドを用いた分子ワイヤーのコンダクタンスの統計的な評価を行った。

ポルフィリンを用いた分子ワイヤーに関する研究では分子構造の異なる三種類の分子ワイヤーを用いた。はじめに末端にチオール基を有する **BMTP-2H** 分子のコンダクタンス測定を行ったが、コンダクタンスヒストグラムには単分子コンダクタンスを示すピークは観測されなかった。その原因としては、チオール基の保護基として用いられているメチル基によって分子の電極間への架橋が妨げられていること、あるいは分子内で  $\pi$  共役が途切れていることにより伝導度が非常に低いことなどが考えられた。一方保護基を必要としないアミノ基をアンカー部位に用い、アセチレンを利用することで  $\pi$  共役が分子全体に広がるように設計された **DAP-AM** 分子はおよそ  $0.003 G_0$  のコンダクタンスを有することが明らかになった。この値はアミノ基を有するより短い分子ワイヤーのコンダクタンスに匹敵するものであり、ポルフィリンが長距離に渡って電子を効率よく輸送する分子ワイヤーの構成要素として有望であることが明らかになった。なおアミノ基を末端に有するが **BMTP-2H** と同様に分子内で  $\pi$  共役が途切れている **TPP-AM** 分子のコンダクタンス測定から得られたコンダクタンスヒストグラムには有意なピークが観測されなかった。このことから **TPP-AM** 分子のコンダクタスは  $1 \times 10^{-5} G_0$  以下であることが推測された。

またカルコゲノアミド類の一つであるチオアミドをアンカー部位に用いたテレフタルジチオアミドのコンダクタンス測定を行ったところ、テレフタルジチオアミドの **Au** 電極間への架橋が可能であること、また **Au**/テレフタルジチオアミド/**Au** 単分子接合のコンダクタンスが約  $0.005 G_0$  のコンダクタンスを有することが明らかになった。この値はアンカー部位のみが異なる他の分子ワイヤーのコンダクタンスとほぼ同程度である。チオアミドと **Au** 電極との結合形状については明らかになっていないものの、本研究で得られた結果はチオアミドが新規アンカー部位として有望であることを示していると言える。

第 7 章では **Ni** 電極間に **BDT** 分子を架橋することで単一分子を用いたスピンバルブ構造を形成し、外部磁場を印加することにより **Ni**/**BDT**/**Ni** 単分子接合の磁気抵抗特性を実験的に明らかにした。コンダクタンスヒストグラムにおける単分子コンダクタンスピークの磁場強度依存性から求められた磁気抵抗曲線では、磁場強度のスイープ方向の違いによる抵抗変化のヒステリシスが観測された。これは外部磁場の印加により両電極の磁化方向が平行な状態および反平行な状態が実現していること、すなわち単分子接合が

スピバルブとして機能していることを示していると考えられた。また得られた磁気抵抗率は 4 K にて 150 %、77 K にて 88.9 % および 81.3 % であり、これらの値はスピバルブ構造において非磁性層が単純なトンネル障壁である場合よりもはるかに大きい。このことは理論的に予想されていた  $\pi$  共役性分子を用いた単分子接合における特徴的な磁気抵抗特性と定性的によく一致していると言える。また磁場強度 0 T および 0.15 T にて接合の  $I$ - $V$  特性の測定を行ったところ、各々の磁場強度にて異なる  $I$ - $V$  特性が得られた。このことから接合の透過スペクトルにおけるピーク位置が電極の磁化方向によって変化することが推測された。強磁性電極を用いた単分子接合の透過スペクトルにおけるピーク位置やその高さなどが電極の磁化方向によって変化することは複数の理論計算で予想されている。そのため上記のような  $I$ - $V$  特性の測定結果は、単分子コンダクタンスの磁場依存性から求められた Ni/BDT/Ni 接合の磁気抵抗特性が理論的に予想されているような接合の透過スペクトルの変化に起因するものであることを示していると考えられる。このように単分子接合におけるスピン輸送特性の詳細を実験的に調べた研究例はこれまでに見られない。そのため本研究により得られた結果は、主に電荷輸送特性のみに焦点が当てられていた分子エレクトロニクスとスピントロニクスが融合した分子スピントロニクスと呼ばれる新しい分野の発展の礎となることが期待される。



## 関連発表論文

1. Y. Teramae, K. Horiguchi, S. Hashimoto, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, “High-bias breakdown of Au/1,4-benzenedithiol/Au junctions”, *Applied Physics Letters* **93**, art.083121, 1-3 (2008).
2. K. Horiguchi, M. Tsutsui, S. Kurokawa, and A. Sakai, “Electron transmission characteristics of Au/BDT/Au junction”, *Nanotechnology* **20**, art.025204, 1-7 (2009).
3. K. Horiguchi, Shu Kurokawa, and A. Sakai, “Conductance and  $I$ - $V$  characteristics of Au/BPY/Au single molecule junctions”, *The Journal of Chemical Physics* **131**, art.104703, 1-5 (2009).



## 謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、京都大学工学研究科 酒井明教授並びに黒川修准教授に懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました。先生方の下で研究を進めたことにより、研究知識だけではなく、研究者に必要な多くの事柄を学ぶことができました。心より感謝の意を表します。

京都大学工学研究科 杉村博之教授並びに松重和美教授には貴重なご意見、ご教授を賜りました。ご多忙の中、著者に過分なご指導を賜りましたことを心より感謝致します。

首都大学東京理工学研究科 杉浦健一教授には新規分子ワイヤーの合成を行っていたほか、それらの分子の電子伝導特性に関する研究を進める上で貴重なアドバイスをいただきました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

先端材料物性学研究室の皆様には研究を進める上で多くのご協力をいただきました。多くの個性と接したことは、著者にとっても非常に楽しく、また大変有意義でありました。ここに深い感謝の意を捧げます。



